

Über die Aufstellung
einer dynamischen Aciditätsreihe
und die Beeinflussung
der Acidität durch Wasserstoffbrücken

von

PETER HEGENBERG

München 1964



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41555224_0030

Über die Aufstellung einer dynamischen Aciditätsreihe
und
die Beeinflussung der Acidität durch Wasserstoffbrücken

Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung der Doktorwürde
der
Hohen Naturwissenschaftlichen Fakultät
der
Ludwig-Maximilians-Universität
München

vorgelegt
von
Peter Hegenberg
aus
Berlin

1964



Berichterstatter: 1. Prof. Dr. F. Klages
2. Prof. Dr. R. Huisgen
Tag der mündlichen Prüfung 19.2.64

Meiner lieben Frau
und meiner Mutter
gewidmet

Die vorliegende Arbeit wurde im Institut für Organische Chemie der Universität München in der Zeit von Juni 1961 bis November 1963 durchgeführt.

Meinem hochverehrten Lehrer

Herrn Prof. Dr. Friedrich Klages,

danke ich sehr herzlich für die vielen Anregungen und das stets gezeigte Interesse bei der Durchführung meiner Untersuchungen.

Weiterhin gilt mein Dank den Herren

Prof. Dr. R.Huisgen, Prof. Dr. E.O.Fischer und

Prof. Dr. G.-M.Schwab für meine durch ihr Wirken vermittelte Ausbildung.

EINFÜHRUNG	1
----------------------	---

THEORETISCHER TEIL

I. Die Darstellung von Hilfssubstanzen	3
--	---

1. Die Herstellung von Lösungen wasserfreier Per- chlorsäure und von Perchlorsäuremonohydrat . .	3
---	---

2. Vorarbeiten zur Synthese neuer Diazoverbindungen	4
---	---

a) Allgemeines	4
--------------------------	---

b) Versuche in der Reihe des Cetylamins . . .	5
---	---

c) Versuche in der Reihe des 3-Phenyl-indanons-1	5
--	---

II. Aufstellung einer dynamischen Aciditätsreihe . . .	7
--	---

1. Die Bestimmung der Geschwindigkeitskonstante . .	7
---	---

2. Die Temperaturabhängigkeit der Reaktion	9
--	---

3. Der Übergang zwischen verschiedenen Diazo- verbindungen	10
---	----

4. Die Zusammenstellung der k-Werte zu einer Aciditätsreihe	13
--	----

III. Anwendungsmöglichkeiten für das neue Aciditäts- bestimmungsverfahren	17
--	----

1. Die Beeinflussung der Acidität durch H-Brücken	17
---	----

2. Der Einfluß geringer Äthermengen auf die Acidität starker Säuren	21
--	----

IV. Zusammenfassung der Ergebnisse	24
--	----

EXPERIMENTELLER TEIL

I. Synthetische Versuche	26
------------------------------------	----

1. Cetylurethan	26
---------------------------	----

2. Cetyl-nitroso-urethan	26
------------------------------------	----

3. Versuch zur alkalischen Spaltung des Cetyl- nitroso-urethans	27
--	----

	Seite
4. 3-Phenyl-indanyl-1-urethan	27
5. 3-Phenyl-indanon-1-hydrazon	27
6. Oxydation des Hydrazons	28
7. 3-Phenyl-indanon-1-tosylhydrazon	28
8. Versuch zur alkalischen Spaltung des Tosyl- hydrazons	28
9. Methylschwefelsäure	29
10. Wasserfreie Perchlorsäure in Methylenchlorid	29
11. Perchlorsäure-monohydrat (Oxonium-perchlorat)	30
 II. Aciditätsmessungen	 30
1. Allgemeines	30
2. Einzelbestimmungen	31
a) Chlorsulfonsäure	31
b) Diäthyloxonium-hexachloroantimonat	34
c) Perchlorsäure	35
d) Methylschwefelsäure	36
e) p-Toluolsulfonsäure (wasserfrei)	40
f) Diäthyloxonium-hexachloroantimonat- diäthyl-ätherat	42
g) Bromwasserstoffsäure	44
h) Trifluor-essigsäure	46
i) Trichlor-essigsäure	47
k) Pikrinsäure	49
l) Monochlor-essigsäure	50
m) Jod-essigsäure	53
n) m-Fluor-benzoesäure	54

III

	Seite
o) Benzoessäure	55
p) Essigsäure	57
q) Triäthylammonium-hexachloroantimonat .	58
r) Diäthylammonium-hexachloroantimonat . .	60
LITERATURVERZEICHNIS	62

E I N F Ü H R U N G

Die Nichtexistenz kristallisierter Oxoniumhalogenide des Typus $\text{OH}_3^+ \text{X}^-$ auf der einen Seite und die vollständige elektrolytische Dissoziation der Halogenwasserstoffsäuren in ihren wässrigen Lösungen auf der anderen Seite stehen in einem gewissen Widerspruch zueinander; denn es ist nicht ohne weiteres einzusehen, warum das in Wasser zweifellos beobachtete starke Aciditätsgefälle zwischen den HX-Molekülen und dem " OH_3^+ -Ion" in Abwesenheit von Wasser nicht zur Bildung eines stabilen Salzes aus je einem Halogenwasserstoff- und Wasser-Molekül ausreichen sollte. Eine Überbrückung dieser Diskrepanz wird durch die Annahme ermöglicht, daß die bekannte, in wässriger Lösung erfolgende Hydratisierung des OH_3^+ -Ions zum O_4H_9^+ -Ion, unter Ausbildung von drei besonders stabilen Wasserstoffbrücken mit einer derart starken Aciditätsverminderung verbunden ist, daß das Aciditätsgefälle nur zwischen dem HX-Molekül und dem O_4H_9^+ -Ion in der angegebenen Richtung auftritt, während das freie OH_3^+ -Ion umgekehrt wesentlich stärker sauer ist, als alle Halogenwasserstoffsäuren.

Bei Richtigkeit dieser Annahme sollten die von F. Klages und Mitarbeitern ¹⁾ erstmals in größerem Umfang synthetisierten nichttertiären Oxoniumsalze ungewöhnlich starke Säuren sein, deren Aciditätsbestimmung von einem gewissen allgemeinen Interesse ist. Alle "klassischen" Verfahren zur Bestimmung der Acidität dieser Oxoniumionen auf Grund einer Gleichgewichtseinstellung zwischen Säuren und Basen (sog. statische Acidität im Sinne der Definition von F. Arndt ²⁾) sind aber zur Lösung dieser Aufgabe grundsätzlich nicht geeignet, weil bei den bisher bekannten Variationen dieses Verfahrens die Ausbildung von Wasserstoffbrücken zwischen Säure und Lösungsmittel (bzw. bei inerten Lösungsmitteln zwischen Säure und Base) nicht verhindert werden kann, man also niemals die nicht an einer H-Brücke beteiligten freien Säuren selbst vermisst. Eine weitere Schwierigkeit ist darin zu erblicken, daß die klassische Bestimmung der statischen Acidität nur in wenigen Ausnahmefällen auf überstarke

Säuren mit p_K -Werten ≤ -3 ausgedehnt werden konnte, während für die nichttertiären Oxonium-Kationen p_K -Werte von etwa -6 bis -8 zu erwarten sind.

F. Klages, K. Bott ³⁾ und R. Glaser ⁴⁾ versuchten deswegen seit einiger Zeit, die ebenfalls schon längere Zeit bekannte Aciditätsbestimmung durch Verfolgung der Kinetik bestimmter Umsetzungen der zu vermessenden Säuren (sog. dynamische Acidität im Sinne von F. Arndt ²⁾ zu einem über ein breiteres Aciditätsgebiet anwendbaren allgemeinen Verfahren auszubauen. Insbesondere die schon frühzeitig zur Aciditätsbestimmung eingesetzte Kinetik der Säurezersetzung aliphatischer Diazoverbindungen ⁵⁾ erwies sich auch zur Vermessung sehr starker Säuren als geeignet, nachdem F. Klages und K. Bott ⁶⁾ eine Reihe recht säure-unempfindlicher Diazoverbindungen synthetisiert hatten. Jedoch waren bisher die von den einzelnen Diazoverbindungen erfassbaren Aciditätsbereiche noch zu schmal, um ein breiteres Aciditätsgebiet lückenlos vermessen zu können. Insbesondere die Aufstellung einer "dynamischen Aciditätsreihe" und die Bestimmung der durch Wasserstoffbrücken hervorgerufenen Aciditätsverminderung konnte noch nicht durchgeführt werden.

Es war die Aufgabe der vorliegenden Arbeit, dieses neue Verfahren so weit auszubauen und zu vervollkommen, daß die Aufstellung einer lückenlosen, sich über einen möglichst breiten Aciditätsbereich erstreckenden "dynamischen Aciditätsreihe" ermöglicht wird. Ferner sollte versucht werden, mit Hilfe dieser Aciditätsreihe den Einfluß von Wasserstoffbrücken auf die Acidität einer Säure möglichst quantitativ zu bestimmen.

THEORETISCHER TEIL

I. Die Darstellung von Hilfssubstanzen1. Die Herstellung von Lösungen wasserfreier Perchlorsäure und von Perchlorsäuremonohydrat (Oxoniumperchlorat)

Die von G. Mascherpa⁷⁾ durchgeführte Darstellung wasserfreier Perchlorsäure durch Abdestillation der letzteren aus Mischungen von H_2SO_4 und 70 proz. Perchlorsäure im Vacuum legt die Frage nahe, ob man für die Herstellung der Lösungen der wasserfreien Perchlorsäure in inerten Lösungsmitteln (insbesondere Methylenchlorid, Chloroform usw.) nicht das gefährliche Arbeiten mit der unverdünnten wasserfreien Perchlorsäure umgehen kann, indem man Mischungen von Oleum mit der 70 proz. Perchlorsäure unmittelbar mit dem betreffenden Lösungsmittel extrahiert. Dieses Vorhaben wurde dadurch begünstigt, daß Perchlorsäuremonohydrat wegen seiner Salzstruktur in den genannten Solventien nahezu unlöslich ist, sodaß alles eventuell mitgerissene oder möglicherweise an den Gefäßwänden absorbierte Wasser sofort in Form von Oxoniumperchlorat ausfällt und praktisch wasserfreie Säurelösungen resultieren. Explosionen sind bei den von uns durchgeführten Extraktionen auf dem Wege der Perforierung bei Temperaturen unter 45° niemals vorgekommen. Es konnten bis zu 30 proz. Lösungen in Methylenchlorid als Lösungsmittel hergestellt werden.^{7a)}

Die Unlöslichkeit des Oxoniumperchlorats in Halogenkohlenwasserstoffen gestattet weiterhin eine sehr einfache Darstellung dieser wegen ihrer Hygroskopizität sonst nur ziemlich schwer rein erhältlichen Substanz. Zur Vermeidung jeglicher lokalen Überdosierung des Wassers bläst man am besten die wasserdampfhaltige Laborluft durch die Lösung der wasserfreien Säure, woraufhin sich das Oxoniumperchlorat in Form eines lockeren Pulvers abscheidet. Erst wenn mehr als die Hälfte der wasserfreien Säure in das Monohydrat umgewandelt ist,

reicht die trocknende Kraft der noch nicht hydratisierten Säure nicht mehr aus, ein Zusammenbacken der ausgefallenen Kriställchen zu verhindern. ^{7a)}

2. Vorarbeiten zur Synthese neuer Diazoverbindungen

a) Allgemeines

Die Aufstellung einer einen möglichst breiten Aciditätsbereich umfassenden dynamischen Aciditätsreihe setzte das Vorhandensein einer ebenfalls möglichst breiten Reihe von Diazoverbindungen mit abgestufter Saurempfindlichkeit voraus, mit deren Hilfe die Aciditätsmessungen durchgeführt werden können. Abgesehen von der mehr oder weniger großen Saurempfindlichkeit sollten diese Diazoverbindungen für ihre praktische Verwendbarkeit die folgenden Eigenschaften aufweisen: 1. sollten sie leicht in Mengen von 50-100 g präparativ darstellbar sowie auch lagerbeständig sein, 2. sollten sie nach Möglichkeit kristallin sein, um sie leicht hochgradig reinigen und bequem dosieren zu können, und 3. durften nur solche Diazoverbindungen ausgewählt werden, deren Zersetzungsreaktion streng den Geschwindigkeitsgesetzen für bimolekulare bzw. pseudomonomolekulare Reaktionen gehorcht.

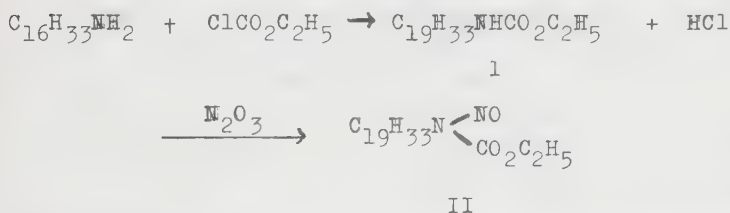
Nach der Synthese einer Reihe von relativ säurestabilen Diazoverbindungen von k.Bott ⁴⁾, die bei der Vermessung sehr starker Säuren bis etwa herab zur Pikrinsäure den genannten Anforderungen entsprachen, kam es zunächst darauf an, diese Reihe nach unten zu erweitern, um auch schwächere Säuren vermessen zu können. Hier erwies sich zunächst das bereits bekannte, ebenfalls leicht erhältliche und lagerbeständige Diazofluoren als sehr brauchbares Reagenz, das eine Erweiterung der Aciditätsreihe bis etwa zur Stufe der Essigsäure ermöglichte. Eine weitere Erhöhung der Saurempfindlichkeit ist etwa in der Reihe Diaryl-diazomethane → Aryl-alkyldiazomethane → Mono- oder Di-alkyldiazomethane zu erwarten. Jedoch zeigten gerade diese Diazokörper hinsichtlich der ersten beiden der oben angeführten Punkte recht ungünstige Eigenschaften.

Es wurden deshalb einige Vorversuche zur Darstellung kristallisierter Diazoalkane und Arylalkyl-diazomethane an- gestellt in der Hoffnung, auf diese Weise zu beständigen und leicht zu reinigenden Diazoverbindungen höchster Säure- empfindlichkeit zu gelangen.

b) Versuche in der Reihe des Cetylamins

Da das käuflich erhältliche Cetylamin als eines der weni- gen rein aliphatischen primären Amine bei Zimmertemperatur fest ist, bestand eine gewisse Hoffnung, es mit Hilfe des Pechmann'schen Verfahrens in ein ebenfalls bereits bei Zim- mertemperatur kristallisierendes Diazoalkan überführen zu können.

Die hierzu erforderliche Umsetzung des Cetylamins mit Chlorameisensäureäthylester zum N-Cetyl-urethan (I) und dessen Nitrosierung zum N-Cetyl-N-Nitrosourethan (II)

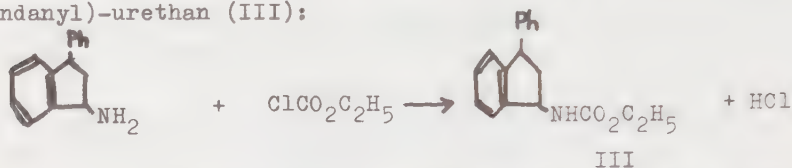


bereitete keine Schwierigkeiten, jedoch gelang es weder durch Einwirkung von Natriummethylat/Äther noch durch Behandlung der ätherischen Lösung mit wässriger konz. Kalilauge, aus der N¹-Nitrosoverbindung die Diazoverbindung zu erhalten.

c) Versuche in der Reihe des 3-Phenyl-indanons-1

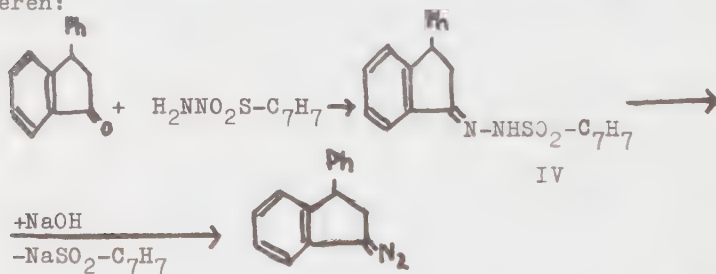
Da das 3-Phenyl-indanon-1 leicht in größeren Mengen dar- zustellen ist und nach K. Bott ³⁾ ohne Schwierigkeiten über das Oxim in das bei Zimmertemperatur feste 1-Amino-3-Phenyl- indan übergeführt werden kann, wurde versucht, dieses Amin nach dem Pechmann-Verfahren in die entsprechende vermutlich ebenfalls bei Zimmertemperatur kristallisierende Diazoverbin-

dung umzuwandeln. Die hierzu erforderliche Umsetzung des Amins mit Chlorameisensäureäthylester zum N-(3-Phenyl-1-indanyl)-urethan (III):



gelang ohne Schwierigkeiten. Jedoch war es nicht mehr möglich dieses Urethan selbst mit dem bereits recht starken Nitrosierungsmittel, Nitrosylchlorid in Äther, in ein stabiles N-Nitrosoderivat überzuführen.

Es wurde daraufhin vom 3-Phenyl-indanon-1 ausgehend das 3-Phenyl-indanon-1-tosylhydrazon (IV) synthetisiert und versucht, dieses alkalisch zur Diazoverbindung (V) zu hydrolysieren:



Dieser Versuch scheiterte an der unerwartet hohen Stabilität des Tosylhydrazons IV, dessen N-S-Bindung selbst bei Temperaturen oberhalb der Beständigkeitsgrenze der zu synthetisierenden Diazoverbindung (ca. 90°) noch nicht gespalten wurde.

Als letztes wurde versucht, das aus 3-Phenyl-Indanon-1 und Hydrazin leicht zu erhaltene 3-Phenyl-indanon-1-hydrazon (VI):



VI

nach Staudinger mittels Quecksilberoxyds zur Diazoverbindung zu oxydieren. Hier bildete sich primär tatsächlich der Diazokörper, der aber noch während der Oxydationsreaktion unter Stickstoffentwicklung zerfiel, sodaß seine Isolierung unmöglich war.

II. Aufstellung einer dynamischen Aciditätsreihe.

1. Die Bestimmung der Geschwindigkeitskonstante.

Die Aufstellung einer dynamischen Aciditätsreihe ist nur möglich, wenn die von der Acidität abhängige Reaktion streng den reaktionskinetischen Geschwindigkeitsgesetzen, in unserem speziellen Fall den Gesetzen für eine bimolekulare Reaktion, gehorchen. Nur dann kann man nämlich eine konzentrationsunabhängige Geschwindigkeitskonstante k' bestimmen, die eine Maßzahl für die Säurestärke darstellt. Für den zeitlichen Verlauf einer bimolekularen Reaktion ergibt sich die Gleichung:

$$\frac{dc_1}{dt} = -k' \cdot c_1 \cdot c_2 \quad (1)$$

(für t = Zeit in Minuten, c_1 = Konzentration in Mol/l des in geringeren Mengen vorliegenden, im Verlauf der Reaktion vollständig verbrauchten Reaktionspartners [in unserem Fall der Diazoverbindung] und c_2 = Konzentration des im Überschuß vorliegenden Reaktionspartners [in unserem Fall der zu bestimmenden Säure], der naturgemäß nicht vollständig verbraucht werden kann.)

Ist $c_2 \gg c_1$, so bleibt c_2 im Verlaufe der zu vermessenden Reaktion nahezu konstant, und es darf gesetzt werden:

$$k' \cdot c_2 = k'' \quad (2)$$

Für diesen speziellen Fall errechnet sich durch Kombination von Gleichung 1 und 2 ein pseudomonomolekularer Reaktionsverlauf:

$$\frac{dc_1}{dt} = -k'' \cdot c_1 \quad \text{bzw.} \quad \frac{d \ln c_1}{dt} = -k'' \quad (3)$$

Die Erfüllung von Gleichung 3 wurde bei allen von uns untersuchten Reaktionen beobachtet, wenn die Säurekonzentration die der Diazoverbindung um das 10- bis 20- fache übertrifft. Eventuelle Abweichungen vom pseudomonomolekularen Verlauf waren ein scharfes Kriterium für die mangelnde Reinheit der eingesetzten Reagentien.

Um k' aus k'' bestimmen zu können, mußte zunächst die Erfüllung von Gleichung 2 nachgewiesen werden. Die Untersuchung eines größeren Konzentrationsbereiches ergab, daß häufig zwar keine direkte Proportionalität von k'' und c_2 beobachtet wird, daß sich aber bei höherer Konzentration die k'' -Werte gegenüber der Säurekonzentration in einen k''/c_2 -Diagramm auf einer (nicht durch den Nullpunkt gehenden) Geraden anordnen. Man kann für diesen Konzentrationsbereich also weitgehend konzentrationsunabhängige k'' -Werte mit Hilfe der Gleichung:

$$k' \cdot (c_2 - a) = k'' \quad \text{bzw. für } c_2 - a = c_2' \quad (4)$$

$$k' = \frac{k''}{c_2'} \quad (4a)$$

berechnen, wenn man mit a die Entfernung des Schnittpunktes dieser Geraden mit der Abszisse vom Nullpunkt des Koordinatensystems bezeichnet.

Die Säuren verhalten sich also so, als ob ein gewisser konstanter Konzentrationsanteil von ihnen (a) in irgendeiner Weise inaktiviert wird, sodaß nur noch die Konzentration $c_2 - a = c_2'$ gegenüber der Diazoverbindung zur Einwirkung kommt. Zunächst ist a nur eine empirisch ermittelte Größe, die aber in einem relativ breiten Konzentrationsbereich streng gilt. Auf eine mögliche theoretische Deutung dieses Befunds wird später noch eingegangen.

Da mit der Erfüllung von Gleichung 4a auch Gleichung 1 für den vermessenen Konzentrationsbereich als gültig angesehen werden kann, stellt k' in der Tat nach der obigen Einschränkung eine konzentrationsunabhängige Konstante dar, die als eine, allerdings noch von der Diazoverbindung abhängige Maßzahl für Acidität der betreffenden Säure verwendet werden darf. Zur Bestimmung von k' gingen wir in stets gleicher Weise so vor, daß wir 3 bis 4 Messungen von k'' bei verschiedenen Konzentrationen vornahmen, mit deren Hilfe a errechneten und schließlich den Mittelwert der aus den verschiedenen k'' -Werten mit Hilfe von Gleichung 4a berechneten k' -Konstanten als endgültigen k' -Wert einsetzten.

Die Bestimmung der k' -Werte war aus praktischen Gründen nur dann einfach, wenn die Halbwertszeit der Reaktion nicht weniger als 15 Minuten und nicht mehr als 5 Stunden betrug. Die untere Grenze wurde durch die sonst zu starke Retention des Stickstoffs, die obere durch die bei größeren Zeiträumen auftretenden Schwierigkeiten der Überwachung und Ablesung, festgelegt. Mit einer Diazoverbindung konnte man auf diese Weise also nur einen Aciditätsbereich von wenig mehr als einer Zehnerpotenz vermessen. Die Fehlergrenze der Methode betrug maximal 10% des k' -Wertes, bzw. bei Einführung des negativen Logarithmus als p_k -Wert weniger als 0,05 p_k -Einheiten.

2. Die Temperaturabhängigkeit der Reaktion

Zur Erhöhung des Meßbereiches einer Diazoverbindung kam in erster Linie die Veränderung der Reaktionstemperatur in Betracht. Allerdings konnte wegen des relativ schmalen Geschwindigkeitsbereiches, innerhalb dessen eine kinetische Verfolgung der Reaktion möglich ist, für jede Säure nur ein ebenfalls recht schmaler Temperaturbereich von 20 bis höchstens 30° vermessen werden. Innerhalb dieses Bereiches erwies sich aber die Arrhenius-gleichung

$$\lg k_T' = - \frac{A}{T} + B \quad (5)$$

stets als innerhalb der Fehlergrenzen erfüllt. Es bestand infolgedessen die Möglichkeit zunächst für eine geeignete, in der Praxis stets zwischen +50 und -50° liegende Temperatur T_0 , bei der die Halbwertszeit innerhalb der oben angegebenen Grenzen liegt, den konzentrationsabhängigen k_{T_0}' -Wert möglichst genau zu bestimmen, dann durch Messungen in der Umgebung von T_0 die Temperaturabhängigkeit von k' (d.h. die Größe A in Gleichung 5) zu ermitteln und schließlich k_T' mit Hilfe der sich aus Gleichung 5 ergebenden Gleichung 6 auf jede gewünschte Temperatur T umzurechnen.

$$\lg k_T' = \frac{A}{T} - \frac{A}{T} + \lg k_{T_0}' \quad (6)$$

bzw. wenn wiederum $-\lg k' = p_k$, gesetzt wird:

$$p_{k_T}' = -\frac{A}{T} + \frac{A}{T} + p_{k_{T_0}}' \quad (6a)$$

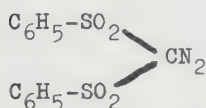
Als einheitliche Umrechnungstemperatur T wurde für alle Säuren 25°C (bzw. 298°K) gewählt, um einen Vergleich mit den meist ebenfalls für 25°C angegebenen statischen Aciditätswerten zu ermöglichen. Der mit einer einzigen Diazoverbindung vermeßbare Aciditätsbereich konnte auf diese Weise auf 4 (maximal mit geringerer Genauigkeit sogar 66) p_k -Einheiten ausgeweitet werden.

Wegen des relativ schmalen Temperaturbereichs sind die A -Werte (in Gleichung 5 bzw. 6) nur mit einem Fehler von $\pm 10\%$ bestimmbar. Dies bewirkt bei T_0 -Temperaturen zwischen 0 und 50° jedoch maximal einen Fehler von ± 0.2 p_k -Einheiten, die naturgemäß bei den sehr starken Säuren, die T_0 -Temperaturen um -50° erfordern, sodaß eine Umrechnung mit Hilfe von Gleichung 6a über einen Temperaturbereich von bis zu 75° erforderlich ist, wesentlich zunehmen. Jedoch sind gerade bei diesen Säuren, die den A -Werten proportionalen Aktivierungsenergien der Zersetzungsreaktionen recht klein, sodaß die Streuung der Resultate im allgemeinen weniger als ± 0.3 p_k -Einheiten betrug. Zusammen mit der im Abschnitt 1 angegebenen Fehlergrenze von weniger als ± 0.05 p_k -Einheiten bei der Bestimmung der k_T' -Werte dürften die in Tab. 2 angegebenen $p_{k, 298}$ -Werte also auf etwa $1/3$ p_k -Einheiten genau sein.

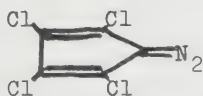
3. Der Übergang zwischen verschiedenen Diazoverbindungen

Zur Vermessung eines Aciditätsbereiches von mehr als 6 p_k -Einheiten wurden mehrere Diazoverbindungen benötigt, deren Empfindlichkeitsbereiche sich jeweils möglichst breit überschneiden. Zu diesem Zweck erwiesen sich die z. T. von R. Klages und K. Bott ⁶⁾ synthetisierten Diazover-

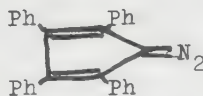
bindungen VII - X als besonders gut geeignet. Sie sind in der Reihenfolge abnehmender Säurestabilität angegeben und unterscheiden sich hinsichtlich dieser Säurestabilität so wenig voneinander, daß bei allen drei Übergängen zwischen benachbarten Diazoverbindungen mindestens eine Säure existiert, deren Acidität mit beiden Diazokörpern vermessen werden konnte.



VII



VIII



IX



X

Um mit Hilfe dieser Diazoverbindungen eine Aciditätsreihe aufstellen zu können, war es zunächst einmal erforderlich, die Empfindlichkeitsdifferenzen zwischen den Diazoverbindungen rechnerisch zu erfassen. Dies ist unter der Voraussetzung möglich, daß das Verhältnis der k' -Werte, die bei der Zersetzung einer bestimmten Säure durch zwei verschiedene Diazoverbindungen gemessen wurden, für alle Säuren gleich ist. Ist diese Voraussetzung erfüllt, dann kann man einen für jede Diazoverbindung charakteristischen Stabilitätsfaktor F definieren, der so gewählt wird, daß für die F - und k' -Werte zweier Diazoverbindungen (a und b) die Beziehung gilt:

$$\frac{F_a}{F_b} = \frac{k'_b}{k'_a} \quad (7)$$

Dann ist aber

$$F_a \cdot k'_a = F_b \cdot k'_b = F_n \cdot k'_n = k \quad (8)$$

bzw. beim Übergang zur Exponentialfunktion:

$$p_k = p_{k'} + p_F \quad (8a)$$

k stellt somit eine neue von der betreffenden Diazoverbin-

dung unabhängige Konstante dar, die die relative Stellung der betreffenden Säure in der Aciditätsreihe wiedergibt. Sie kann im Gegensatz zu k' und insbesondere k'' als absolute, von den zufälligen Gegebenheiten der Bestimmungsmethode (insbesondere Konzentration, Reaktionstemperatur und Diazoverbindung) unabhängige k -Zahl für ihre dynamische Acidität gelten.

Da aufgrund von Gleichung 7 oder 8 nur der Quotient zweier F-Werte bestimmt werden kann, muß schließlich zur Angabe absoluter Aciditätszahlen noch eine geeignete Einheit der F-Werte definiert werden. Diese Einheit wurde aus später erörterten Gründen vorläufig so gewählt, daß der k -Wert für die Pikrinsäure numerisch gleich der bekannten Dissoziationskonstanten der Pikrinsäure in Wasser ist. Für eine Diazoverbindung mit dem F-Wert 1 würde also der dynamisch bestimmte k'_{298} -Wert der Pikrinsäure gleich dem statisch bestimmten K_{298} -Wert in Wasser sein.

Aus den bei 25° experimentell bestimmten k' -Werten errechnen sich die in Tabelle 1 zusammengestellten Differenzen der $p_{k'}$ - bzw. p_F -Werte zwischen den Diazoverbindungen VII bis X. Die in der letzten Spalte angeführten F-Werte erhält man schließlich, wenn man $p_{F_{IX}}$ zu -0.17 definiert.

Empfindlichkeitsdifferenzen zwischen den Diazoverb. VII - X

Tab. 1

Übergang zw. den Diazoverb.	Mit beiden Diazoverb. verm. Säure	$p_{k'_{II}} - p_{k'_{I}} =$ $p_{F_I} - p_{F_{II}}$	p_F (absolut) für Definition v. $p_{F_{III}}$ zu -0.17	
VII und VIII	wasserfreie p-Toluol- sulfonsäure	-5.65	$p_{F_{VII}}$	-9.86
VIII und IX	Trichlor- essigsäure	-4.04	$p_{F_{VIII}}$	-4.21
IX und X	Monochlor- essigsäure	-2.66	p_{F_X}	+2.49

Die Genauigkeit der Bestimmbarkeit der k -Werte hängt in erster Linie vom Grad der Erfüllung der Gleichungen 7 bzw. 8 ab. Um diese Erfüllung der oben genannten Voraussetzung nachprüfen zu können wäre es an sich erforderlich, mehr als eine Säure mit zwei benachbarten Diazoverbindungen der oben angeführten Reihe zu vermessen und die Konstanz der Produkte $k'_1 F_1$; $k'_2 F_2$ usw. für jeden einzelnen Fall nachzuprüfen; denn bei der Kompliziertheit der Verhältnisse ist diese Konstanz nicht von vornherein gewährleistet. Diese wichtige Aufgabe ist von anderer Seite im Arbeitskreis von Herrn Prof. Klages in Angriff genommen worden. Nach den noch nicht abgeschlossenen Untersuchungen sieht es im Augenblick so aus, als ob sich die Fehlergrenze der absoluten p_F -Werte infolge der mangelnden Konstanz der F_1/F_2 -Quotienten zwischen zwei benachbarten Diazoverbindungen pro Übergang um etwa $1/3 p_K$ -Einheiten erhöht.

Die sich durch Summierung der angegebenen drei Fehlermöglichkeiten ergebenden Gesamtfehlergrenzen sind in Tab. 2 für jede einzelne Säure angegeben.

4. Die Zusammenstellung der k -Werte zu einer Aciditätsreihe

Da sich die Empfindlichkeitsbereiche der Diazoverbindungen VII bis X in ausreichendem Maß überschneiden, ist es nunmehr möglich, eine lückenlose Reihe von Säuren sehr unterschiedlicher Acidität zu vermessen. Wie aus der letzten Spalte in Tab. 1 hervorgeht, liegen die p_F -Werte der Diazoverbindungen zwischen -10 und $+2.5$, sodaß unter Hinzurechnung der Empfindlichkeitsbreite der Diazoverbindungen von mindestens $4 p_K$ -Einheiten ein Aciditätsbereich von mehr als $16 p_K$ -Einheiten erfaßt werden kann. In Tab. 2 sind die von uns experimentell bestimmten k -Werte von 14 verschiedenen Säuren zu einer dynamischen Aciditätsreihe zusammengestellt und mit den in der letzten Spalte angegebenen, z.T. nur geschätzten statischen p_K -Werten (in Wasser bei 25°) verglichen.

Aufstellung einer dynamischen Aciditätsreihe

Tab. 2

Säure	$T_0(\text{in } ^\circ\text{K})$	p_{k,T_0}'	$p_{k,298}'$	$p_{k,298}$	Fehler- grenze in p_k -Einh.	Diazo- verb.	p_K (statisch; in Wasser)
$\text{Cl-SO}_3\text{H}$	222	+0.82	-2.21	-11.73	± 1.0	VII	-11 ^x
R_2OH^+	257	+0.53	-1.38	-10.90			--
HClO_4	273.5	0.0	-1.25	-10.77			-8 ^x
$\text{CH}_3\text{-O-SO}_3\text{H}$	294	+1.50	+1.36	- 8.16			-3 ^x
$\text{p-C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H}$	322	+2.39	+3.72		± 0.6	VIII	
	233	-0.68	-1.93	- 5.80			+0.7
$\text{R}_2\text{OH}^+ \dots \text{OR}_2$	252.5	+0.51	-1.04	- 4.91			-4 ^x
HBr	217	+0.10	-0.74	- 4.61			-5 ^x
$\text{F}_3\text{C-COOH}$	293	+0.18	+1.04	- 2.83	± 0.3	IX	+0.2
$\text{Cl}_3\text{C-COOH}$	290	+2.33	+2.06	- 1.81			+0.7
	220	-0.32	-1.98				
Pikrinsäure	295	+0.62	+0.53	+ 0.70			+0.7
$\text{Cl-CH}_2\text{-COOH}$	295	+1.66	+1.53	+ 1.70	± 0.6	X	+2.85
	238	+0.85	-1.13				
$\text{J-CH}_2\text{-COOH}$	253	+1.10	-0.86	+ 1.97			+3.13
$\text{m-F-C}_6\text{H}_4\text{-COOH}$	313	+0.21	+0.78	+ 3.61			+3.86
$\text{C}_6\text{H}_5\text{-COOH}$	308	+1.17	+1.54	+ 4.37			+4.25
$\text{OH}_2\text{-COOH}$	313	+1.35	+1.92	+ 4.75			+4.75

^x) A. McKenzie ⁸⁾ geschätzte Werte

^{*)} Der von H. Lemaire ⁹⁾ für Dioxan angegebene Mittelwert für p_{Kd} des Dioxans von -4.2 wurde auf -4.5 erhöht, weil die Angabe Lemaire's streng genommen sich auf die 2. Dissoziationskonstante einer zweibasischen Säure bezieht.

Diese Tabelle läßt folgende Gesetzmäßigkeiten erkennen:

1. In Übereinstimmung mit den oben angestellten Überlegungen variieren die p_{k,T_0} -Werte wegen der experimentellen Meßgrenzen mit nur 3 Ausnahmen um 2 p_K -Einheiten (zwischen den Werten -0.32 bis $+1.66$), doch wird dieser Bereich durch die Umrechnung auf die $p_{k,298}$ -Werte bereits auf 3.5 bis 6 p_K -Einheiten pro Diazoverbindung erweitert, und beim Übergang zu den von den Diazoverbindungen unabhängigen p_K -Werten selbst wird schließlich der gesamte Aciditätsbereich von mehr als 16 p_K -Einheiten erfaßt.

2. Der Vergleich der in Spalte 4 angeführten dynamischen p_K -Werte mit den in Spalte 7 angeführten statischen p_K -Werten zeigt, daß beide Reihen zwar nicht völlig parallel verlaufen, daß aber die von uns gefundene Reihenfolge der Säuren "vernünftig" erscheint. Insbesondere der stetige Anstieg der Acidität beim Übergang von der Essigsäure zur Trifluoressigsäure am unteren Ende der Reihe und von der Toluolsulfonsäure zur Chlorsulfonsäure am oberen Ende der Reihe entspricht im wesentlichen den Erwartungen. Zunächst unerwartet ist lediglich die große Aciditätsdifferenz zwischen unseren dynamischen Werten und den in Wasser bestimmten statischen Werten für die Trichloressigsäure und die Toluolsulfonsäure. Doch wird gerade für diese Diskrepanz im Abschnitt III eine befriedigende Erklärung gegeben.

3. Ein unmittelbarer quantitativer Vergleich der dynamischen p_K - und der statischen p_K -Werte ist schon aus dem Grunde nicht möglich, weil am Zustandekommen der Aciditätskonstante in beiden Reihen ausser der eigentlichen Acidität auch noch andere Effekte, wie etwa Unterschiede der Solvatisierungsenergie der Ausgangsverbindungen und Endprodukte der vermuteten Reaktion, beteiligt sind.

Immerhin zeigt dieser erste Überblick, daß die beiden p_K -Skalen nicht allzusehr voneinander abweichen, und daß

die Werte beider Reihen in erster Näherung miteinander verglichen werden können; beispielsweise beträgt der Aciditätsunterschied zwischen Essigsäure und Perchlorsäure in der dynamischen Reihe 15.5 (bzw. unter Berücksichtigung des Wasserstoffbrückeneffekts ca. 10) und in der statischen Reihe 12.75 p_K -Einheiten.

Für eine erste Abschätzung der Größenordnung gewisser Effekte ist es infolgedessen durchaus statthaft, die mit Hilfe beider Methoden gewonnenen Ergebnisse einander gegenüberzustellen. Jedenfalls liefern solche Gegenüberstellungen, wie im Abschnitt III gezeigt, durchaus zufriedenstellende Ergebnisse.

Auch nach Ausschaltung sämtlicher möglichen Komplikationen sind die Maßeinheiten beider Reihen nicht zwangsläufig gleich groß, denn den statischen p_K -Einheiten liegen die freie Energien der protolytischen Reaktionen, den dynamischen p_K -Einheiten dagegen die freie Aktivierungsenergie der Reaktion mit der Diazoverbindung, also verschiedenartige thermische Größen zugrunde. Daß trotzdem beide Maßeinheiten nicht stark voneinander abweichen, hängt vermutlich mit dem Mechanismus der Zersetzungsreaktion der Diazoverbindungen zusammen, der heute in zahlreichen Fällen dahingehend aufgeklärt werden konnte, daß sich primär ein Gleichgewicht zwischen Diazoverbindung und Säure einerseits und Diazonium-Ion und Säureanion andererseits einstellt, und daß das Diazonium sich dann sekundär in der geschwindigkeitsbestimmenden 2. Reaktionsphase unter Stickstoffabspaltung zersetzt.



Die Geschwindigkeit der zweiten Reaktionsstufe und damit die k' - und k -Werte hängen naturgemäß unmittelbar von der Konzentration des Diazoniumkations und damit indirekt auch von der Gleichgewichtskonstante der Bildungsreaktion des

Diazoniumkations ab. Mit den k' -Werten bestimmt man also indirekt ebenfalls die Gleichgewichtskonstante einer protolytischen Reaktion.

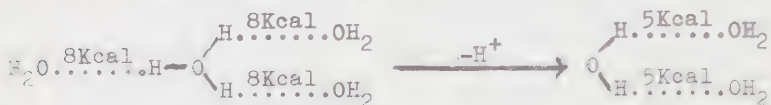
III. Anwendungsmöglichkeiten für das neue Aciditätsbestimmungsverfahren

1. Die Beeinflussung der Acidität durch H-Brücken

Die vollständige Dissoziation des Chlorwasserstoffs in wässriger Lösung einerseits und seine mangelnde Fähigkeit, mit nur einem Wassermolekül ein stabiles Oxoniumsalz zu bilden, andererseits, deuten bereits daraufhin, daß das in wässriger Lösung vorliegende hydratisierte Oxoniumion $O_4H_9^+$ wesentlich weniger sauer ist, als das wasserfreie OH_3^+ -Ion. Es muß also mit einer erheblichen Verminderung der Acidität einer Säure $Ac-OH$ gerechnet werden, wenn sie in einem Lösungsmittel (z.B. Wasser) vermessen wird, in dem die Ausbildung einer H-Brücke zwischen Säure- und Lösungsmittelmolekül (in Wasser also des Hydrats $Ac-OH \dots OH_2$) stattfindet.

Eine erste Abschätzung der Größenordnung der durch H-Brückenbildung bedingten Aciditätsverminderung kann man aufgrund der bekannten Bildungsenergie der H-Brücke vornehmen. Diese freie Energie der H-Brückenbildung nimmt mit steigendem Aciditätsgefälle zwischen Protonendonator und Protonenakzeptor zu und dürfte bei der Auflösung einer mittelstarken bis starken Säure in Wasser Werte zwischen 6 und 10 Kcal/Mol annehmen. Andererseits ruft eine Änderung der freien Energie einer bei 25° ablaufenden Gleichgewichtsreaktion um Q Kcal/Mol eine Änderung der Gleichgewichtskonstanten um ziemlich genau $3/4 Q p_K$ -Einheiten hervor. Die durch H-Brückenbildung verursachte Aciditätsverminderung einer Säure sollte also in Abhängigkeit von ihrer Stärke $4.5 - 7.5 p_K$ -Einheiten betragen. Besonders groß ist diese Aciditätsverminderung naturgemäß beim Übergang vom OH_3^+ - zum $O_4H_9^+$ -Ion, denn, um aus letzterem ein Proton abzulösen, muß zuvor eine starke

H-Brücke mit einer Bildungswärme von vielleicht 8 Kcal gelöst und zwei starke H-Brücken in zwei schwache H-Brücken zwischen zwei Wassermolekülen (mit vielleicht 5 Kcal Bildungswärme) umgewandelt werden, sodaß sich gegenüber der Abdissoziation aus dem freien OH_3^+ -Ion eine zusätzliche Energieaufnahme von ca. 14 Kcal errechnet, dem eine Aciditätsverminderung von ca. 10 p_K -Einheiten entsprechen würde.



Bisher bestand aber keine Möglichkeit, diesen Einfluß der H-Brückenbildung auf die Aciditätskonstante experimentell zu bestimmen, denn die Aciditätsmessungen finden meistens in Lösungsmitteln statt, die selbst als Acceptor für derartige H-Brücken fungieren, und auch dann, wenn es möglich sein sollte, in inerten Lösungsmitteln zu arbeiten, ließe sich die Ausbildung einer H-Brücke zwischen Säure und Base ($\text{Ac}-\ddot{\text{O}}\text{H} \cdots \text{B}$) vor und zwischen Säure-Anion und Basen-Kation ($\text{Ac}-\ddot{\text{O}}^- \cdots \text{H}-\text{B}^+$) nach der protolytischen Reaktion niemals vermeiden. Man könnte also niemals die Acidität der freien Säure $\text{Ac}-\text{OH}$ selbst bestimmen.

Gerade diese Schwierigkeiten werden aber bei der dynamischen Aciditätsbestimmung vermieden, denn hier können in inerten Lösungsmitteln die freien Säuren $\text{Ac}-\text{OH}$ vermessen werden, ohne daß die Möglichkeit einer H-Brückenbildung, die nicht gleichzeitig eine Einleitung der Umsetzung mit der Diazoverbindung darstellt, besteht.

Aufgrund der von uns ausgeführten Messungen ist eine erste Abschätzung der Aciditätsverminderung durch H-Brückenbildung in folgenden Fällen möglich:

a) Aufgrund von Tab. 2 besteht zwischen dem Diäthyl-oxonium-hexachlorantimonat und seinem Ätherat eine dynamische p_K -Differenz von annähernd 6 p_K -Einheiten. Diese Aciditätsverminderung kann nur durch die Bildung des

($R_2OH^3 \dots OR_2$)-Ions hervorgerufen werden und steht quantitativ in guter Übereinstimmung mit den oben angeführten Überlegungen. Aus ihr errechnet sich für diesen speziellen Fall eine Bildungswärme der H-Brücke von 8 Kcal/Mol.

b) Als zweites Beispiel kann das Säurepaar Pikrinsäure-p-Toluolsulfonsäure aufgeführt werden. Wie aus Tab. 2 hervorgeht, besteht im inerten Lösungsmittel Äthylenchlorid zwischen beiden Säuren eine Aciditätsdifferenz von ebenfalls nahezu 6 dynamischen p_k -Einheiten, während in wässrigem Medium ihre statischen Säurestärken nahezu gleich groß sind. Dieser zunächst unerwartete Befund kann folgendermaßen gedeutet werden:

Die Pikrinsäure bildet bekanntlich ein H-Brücken-Chelat, das vermutlich auch in wässriger Lösung beständig ist. Diese Säure liegt also als einzige der in Tab. 2 angeführten Säuren in Wasser und in inerten Lösungsmitteln im gleichen H-Brücken-Bindungszustand vor und sollte dementsprechend in beiden Lösungsmitteln die gleiche Säurestärke aufweisen. Aus diesem Grunde wurde im Abschnitt II.3 die Einheit der F-Werte so gewählt, daß gerade die Pikrinsäure in beiden Systemen numerisch die gleiche Aciditätskonstante aufweist. Die p-Toluolsulfonsäure liegt demgegenüber in wässriger Lösung als Hydrat $Ac-OH \dots OH_2$ mit einer relativ starken H-Brücke vor, während sie von uns in wasserfreier Form vermessen wurde. Unter der Annahme, daß das in Halogenkohlenwasserstoffen nicht lösliche und deshalb auch nicht direkt bestimmbare p-Toluolsulfonsäure-Hydrat auch in inerten Lösungsmitteln gleich stark sauer ist wie die Pikrinsäure, würde auch hier die Aciditätsdifferenz zwischen freier und hydratisierter Säure 6 p_k -Einheiten betragen. Da sie voll zu Lasten der H-Brücke im p-Toluolsulfonsäure-Hydrat geht, dürfte deren Bildungswärme damit ebenfalls etwa 8 Kcal betragen.

c) Das Diäthyl- und das Triäthyl-ammonium-Ion sind mit p_K -Werten von 11 bzw. 10.3 in wässriger Lösung nur sehr schwache Säuren, weil sie H-Brücken zum Wasser ausbilden. Aber auch in inerten Lösungsmitteln ist noch eine Ausbildung von H-Brücken möglich und zwar zu den meisten Anionen (z.B. zum Cl^- -Ion). Erst wenn man sie mit Anionen kombiniert, die nicht mehr als Acceptoren von H-Brücken fungieren können, z.B. mit $SbCl_6^-$ -Ionen, sollte man eine starke Aciditätserhöhung erwarten. Dies ist in der Tat der Fall. Während Diäthyl- und Triäthyl-ammonium-Chlorid Diazofluoren gegenüber bis zur höchstmöglichen Arbeitstemperatur von $+60^\circ$ noch nicht ansprechen, erweisen sich die entsprechenden Hexachloroantimonate als fast so sauer wie die Pikrinsäure. Sie würden also, wenn sie auch in wässriger Lösung annähernd so stark wären wie die Pikrinsäure, eine Aciditätserniedrigung um nahezu 10 p_K -Einheiten erfahren.

2. Der Einfluß geringer Äthermengen auf die Acidität starker Säuren.

Bei der Untersuchung der Wirkung eines nur geringen Ätherzusatzes auf die sehr starken Säuren Chlorsulfonsäure und Methylschwefelsäure stellten wir zu unserer Überraschung ein auffallend starkes Absinken der p_K -Werte fest. An sich sollte man erwarten, daß jedes Äthermolekül mit je einem Säuremolekül zu einem H-Brücken-Komplex zusammentritt und dadurch die Acidität dieses einen Säuremoleküls um ca. 6 p_K -Einheiten herabsetzt, sodaß es mit der gleichen Diazoverbindung nicht mehr vermessen werden kann. In der Praxis würde sich das so auswirken, als ob jedes Äthermolekül ein Säuremolekül inaktiviert, die aktive Säurekonzentration also gleich der Differenz der Säure- und Ätherkonzentration wäre.

In Wirklichkeit sinkt die Acidität aber wesentlich schneller ab. In Tab. 3 sind die beobachteten k -Werte beim Zusatz wechselnder Mengen Äther für den Fall der Zersetzung von Bis-phenylsulfonyl-diazomethan durch Methylschwefelsäure zusammengestellt.

Tab. 3

Beeinflussung der dynamischen Acidität von Methylschwefel-
säure durch Ätherzusatz

Äther in Mol/ccm	^c Säure in mMol/ccm	^c Diazov. in mMol/ccm	$k''_o \cdot 10^{-4}$	$k'' \cdot 10^{-4}$	$\frac{k''_o - k''}{k''_o} 100$	mMol Äther mMol Säure	mMol inaktiv.Säure mMol Äther
0.0112	0.530	0.012	24	32.5	41	0.021	13.7
0.0272	0.530	0.012	24	25.7	53	0.051	10.4
0.0560	0.530	0.012	24	21.3	60	0.106	5.36
0.0832	0.530	0.012	24	18.5	65	0.157	4.14
0.112	0.530	0.012	24	15.4	73	0.210	3.45
0.0224	1.111	0.012	110	147	42	0.020	20.6
0.0560	1.111	0.012	110	114	55	0.051	10.9
0.112	1.111	0.012	110	87	66	0.101	6.5
0.168	1.111	0.012	110	61	76	0.151	5.0
0.224	1.111	0.012	110	32	87	0.202	4.3

Danach ist die prozentuale Abnahme des ohne Ätherzusatz bestimmten k''_o -Wertes $\left(\frac{k''_o - k''}{k''_o} 100 \right)$ weder vom Molverhältnis

Äther/Diazoverbindung noch von der Ätherkonzentration (also dem Molverhältnis Äther/Lösungsmittel) abhängig; denn sonst sollte man bei gleichen Ätherkonzentrationen (z.B. bei der mit verschiedenen Säuremengen vermessenen Konzentration 0.0560 und 0.112) gleiche prozentuale Abnahme der k'' -Werte beobachten. Wohl besteht eine derartige Gleichheit der prozentualen Abnahme dagegen bei gleichem Molverhältnis von Äther und Säure. Die Aciditätsherabsetzung kann also nur auf einer direkten Umsetzung von Äther- und Säuremolekülen beruhen.

In Tab. 4 sind die entsprechenden Meßergebnisse für die Chlorsulfonsäure zusammengestellt. Jedoch wurde in diesem Fall die Säurekonzentration nicht variiert.

Tab. 4

Beeinflussung der dynamischen Acidität von Chlorsulfonsäure
durch Ätherzusatz

Äther in mMol/ccm	Säure in mMol/ccm	Diazov. in mMol/ccm	$k'' \cdot 10^{-4}$	$k'' \cdot 10^{-4}$	$\frac{k''_0 - k''}{k''_0} \cdot 100$	mMol Äther Säure	mMol inaktiv. Säure Äther
0.0050	0.236	0.012	316	620	15	0.021	7
0.0125	0.236	0.012	316	483	34	0.053	6.3
0.0250	0.236	0.012	316	302	59	0.106	5.5
0.0500	0.236	0.012	316	134	82	0.212	3.9
0.0875	0.236	0.012	316	27.5	96	0.381	2.5

Der Vergleich beider Tabellen zeigt, daß die Zahl der pro Äthermolekül inaktivierten Säuremoleküle erwartungsgemäß bei kleinen Äthermengen am größten ist und bei den bisher vermessenen Säuren einen verschieden hohen Grad annimmt. Mit Sicherheit aber ist sie in beiden Fällen wesentlich größer als 1 und schließt damit die Ausbildung einer H-Brücke zwischen Äther- und Säuremolekül, durch die naturgemäß pro Äthermolekül nur ein Säuremolekül inaktiviert werden kann, als Ursache des Inaktivierungseffektes aus.

Diese teilweise Inaktivierung der Säure durch den Äther ist in ihrem äußeren Erscheinungsbild sehr ähnlich dem bei der Bestimmung der Konzentrationsabhängigkeit der k'' -Werte beobachteten eigenartigen aciditätsvermindernden Effekt, der zur Einführung des Korrekturgliedes a in Gleichung 4 zwang. Diese Größe a besagt nämlich, daß ein Teil der Säuremoleküle in irgendeiner Weise inaktiviert wird, wofür in Abwesenheit von Äther nur noch die Diazoverbindung selbst in Betracht kommt.

Im einzelnen errechnet sich aus den empirisch bestimmten a -Werten, daß die Zahl der Säuremoleküle, die durch die Diazoverbindung inaktiviert wird, bis zu 5 mal so groß ist wie die de

Diazoverbindung. Auch hier wurde also pro Mol des desaktivierenden Reagenzes mehr als ein Säuremol inaktiviert. Für diese Inaktivierung eines Teils der Säuremoleküle durch die viel geringere Zahl von Molekülen der Diazoverbindung, die in dem Korrekturglied a in Gleichung 4 zum Ausdruck kommt, liegt nunmehr in der sehr ähnlichen Inaktivierung der Säure durch wenige Äthermoleküle ein sehr interessanter Präzedenzfall vor; denn in diesem zweiten Fall geschieht die Inaktivierung durch eine Substanz, die in keinem erkennbaren Zusammenhang mit der Zersetzungsreaktion der Diazoverbindung durch die Säure steht. Es besteht mit durchaus die Möglichkeit, und sogar eine gewisse Wahrscheinlichkeit, daß auch die Inaktivierung durch die Diazoverbindung allein auf einem ähnlichen Effekt beruht, der in keinem unmittelbarem Zusammenhang mit der Zersetzungsreaktion der Diazoverbindung steht.

Schließlich beobachtet man einen sehr ähnlichen Inaktivierungseffekt auch bei Anwesenheit von Feuchtigkeitsuren. Die angeführten Aciditätszahlen der sehr starken Uren besitzen den Charakter von Grenzwerten, die nur bei extrem wasserfreiem Arbeiten, dann aber reproduzierbar, erreicht werden können.

Eine Theorie, die alle bei diesen drei Inaktivierungseffekten beobachteten Erscheinungen befriedigend aufklärt, konnte noch nicht aufgestellt werden.

IV. Zusammenfassung der Ergebnisse

Es wurde eine Darstellungsmethode für Lösungen wasserfreier Perchlorsäure in Halogenkohlenwasserstoffen sowie für die Gewinnung von kristallisiertem Perchlorsäuremonohydrat ausgearbeitet.

Versuche, für Aciditätsmessungen geeignete säureempfindlichere Diazoverbindungen der Diazoalkan- und

Monocycl-diazoalkenreihe zu synthetisieren, anschaulicher tiefer an der mit der Säureempfindlichkeit etwas zusammenhängen allgemeinen Instabilität der aliphatischen Diazokörper.

3. Durch Auswertung der Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante der Zerfallsreaktion konnte der vermeintliche Aciditätsbereich der Diazoverbindungen jeweils von 2 auf 4-6 p_K -Einheiten erweitert werden.

4. Durch Vermessen gewisser Säuren mit 2 Diazoverbindungen, deren meßbare Aciditätsbereiche sich überschneiden, wurden Stabilitätsfaktoren F ermittelt, die eine Umrechnung der zunächst nur für eine bestimmte Diazoverbindung ermittelten Geschwindigkeitskonstanten auch von der jeweiligen Diazoverbindung unabhängige Aciditätskonstanten gestatteten.

5. Mit Hilfe von nur vier Diazoverbindungen gelang es, eine dynamische Aciditätsreihe aufzustellen, die von der Essigsäure bis zur Chlorsulfonsäure einen ununterbrochenen Bereich von 16,5 p_K -Einheiten umfaßt und insbesondere die Aciditätsbestimmung überstarker, bisher nicht vermeßbarer Säuren vom Typus der Methylschwefelsäure, Perchlorsäure Chlorsulfonsäure gestattete.

6. Die durch die Ausbildung von H-Brücken bedingte Aciditätsverminderung konnte in mehreren Fällen experimentell bestimmt werden, und betrug in Übereinstimmung mit der Erwartung jeweils 6 p_K -Einheiten.

7. Als weitere, bisher nicht erklärable Gesetzmäßigkeit, wurde beobachtet, daß beim Zusatz sehr geringer Äthermengen zu den Lösungen von Methylschwefelsäure und Chlorsulfonsäure in Halogenkohlenwasserstoffen bis zu 20 Säuremoleküle durch ein Äthermolekül inaktiviert werden.

EXPERIMENTELLER TEIL

I. Synthetische Versuche1. Cetylurethan

Zu 5.0g (21 mMol) Cetylamin wurden 4.52g (42 mMol) frisch destillierter Chlorameisensäure-Äthylester hinzugefügt, und der Ansatz 2 Stunden auf dem Wasserbad erhitzt. Nach dem Abkühlen extrahierten wir die nicht salzartigen Reaktionsprodukte mit Benzol und ließen in die benzolische Phase Chlorwasserstoff ein, um überschüssiges Amin auszufällen. Nach Abfiltrieren wurde das Benzol abgedampft und der Rückstand aus 90-proz. Äthanol umkristallisiert. Die speckigglänzenden, farblosen Kristalle zeigten einen Schmelzpunkt von 55-55.5°. Die Rohausbeute, bezogen auf den Chlorameisensäureester, betrug 2.9g (90%).

(H 11) 2.984 mg Subst., 7.945 mg CO₂, 3.330 mg H₂O
 (H11) 2.949 mg Subst., 7.116 ccm N₂ bei 15° u. 729 Torr
 C₁₉H₃₉NO₂ (313.2) Ber. C 73.10 H 12.46 N 4.46
 Gef. C 72.66 H 12.48 N 4.42

2. Cetyl-nitroso-urethan

Eine Lösung von 1.5g (4.8 mMol) Cetylurethan in 30 ccm Äther wurde mit 5 g Eis versetzt und dann mit einer kalten Lösung von 11g (0.10 Mol) Natriumnitrit in 45 ccm Wasser unterschichtet. Unter Ausschluss von Licht ließen wir aus ein Gemisch von 15 ccm Wasser und 15g konz. Salpetersäure unter Rühren langsam in die wässrige Schicht eintropfen. Anschließend wurde die grüne Ätherschicht mit Natriumbicarbonat neutralisiert. Aus der stark eingeengten Lösung kristallisierten bei -20° gelbe Blättchen aus. Die Rohausbeute betrug 1.3g (80%). Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Äther zeigte sich ein Schmelzpunkt von 30-31°.

(H 13) 2.834 mg Subst., 0.221 ccm N₂ bei 25° u. 729 Torr
 C₁₉H₃₈N₂O₃ (342.3) Ber. N 8.20 Gef. N 8.56

3. Versuch zur alkalischen Spaltung des Cetyl-nitroso-urethans

Eine Lösung von 0.50g (1.6 mMol) Cetyl-nitroso-urethan in 10 ccm abs. Äther wurde bei -30° mit einer Suspension von 80 mg (1.6 mMol) i. Vak. vom Methanol befreitem kristallisierten Natriummethylat in 5 ccm abs. Äther versetzt. Es trat sofortige Entfärbung ein. Nach Abdampfen des Äthers i. Vak. gab die farblose Substanz keine Stickstoffentwicklung mit Säuren. Desgleichen zeigte sie im IR-Spektrum nicht die für aliphatische Diazoverbindungen charakteristische Bande im Bereich von 4.9 - 5.3 μ .

4. 3-Phenyl-indanyl-1-urethan

Zu einer Suspension von 5.0g (24 mMol) 1-Amino-3-Phenyl-indan (K.Bott³⁾) in 100 ccm 2n Natronlauge wurden unter Rühren und Eiskühlung 5.4g (50 mMol) Chlorameisensäure-Athylester langsam zugetropft, und der Ansatz anschließend noch eine Stunde bei 20° weitergerührt. Sodann wurde die Substanz abfiltriert und aus Petroläther ($80-120^{\circ}$) umkristallisiert. Die farblosen, feinen Kristalle zeigten einen Schmelzpunkt von $108-109^{\circ}$. Die Rohausbeute betrug 6.4g (95%).

(H 12) 3.323 mg Subst., 9.363 mg CO_2 , 1.990 mg H_2O

(H 12) 3.761 mg Subst., 0.167 ccm N_2 bei 23° u. 727 Torr

$\text{C}_{18}\text{H}_{19}\text{NO}_2$	(281.2)	Ber. C	76.91	H	6.76	N	4.96
		Gef. C	76.94	H	6.70	N	4.89

5. 3-Phenyl-indanon-1-hydrazon

Eine Lösung von 5.0 g (24 mMol) 3-Phenyl-indanon-1 (Bott³⁾) in 30 ccm Äthanol wurden mit 3.2g (0.1 Mol) wasserfreiem Hydrazin versetzt und dann 5 Std. unter Rückfluß gekocht. Nach dem Ausfällen mit Wasser wurde das Hydrazon aus Äthanol umkristallisiert. Die feinen, farblosen Nadeln zeigten einen Schmelzpunkt von $104-105^{\circ}$. Die Rohausbeute betrug 5.4g (97%).

(H 8)	3.632 mg Subst.,	10.777 mg CO ₂ ,	2.130 mg H ₂ O
(H 8)	3.314 mg Subst.,	0.381 ccm N ₂ bei 26° u.	720 Torr
C ₁₅ H ₁₄ N ₂ (222.4)	Ber. C	81.03	H 6.30 N 12.61
	Gef. C	80.97	H 6.56 N 12.43

6. Oxydation des Hydrazons

Eine Lösung von 1g (4.5 mMol) 3-Phenyl-indanon-1-hydrazon in 30 ccm abs. Äther wurde mit 2g entwässertem Natriumsulfat versetzt und in diese Mischung unter Rühren und Kühlen auf -20° 0.56g (4.5 mMol) Silberoxyd eingetragen. Die Lösung färbte sich unter Gasentwicklung tiefrot. Nach halbstündigem Rühren wurde abfiltriert und der Äther bei -20° schnell abdestilliert, wobei eine weitere Gasentwicklung eintrat. Es verblieb eine rote, sehr schlecht kristallisierende Substanz, die mit Säuren keine Stickstoffentwicklung zeigte, und im IR-Spektrum keinerlei die für aliphatische Diazoverbindungen charakteristischen Banden im Bereich von 4.9 - 5.3 μ aufwies.

7. 3-Phenyl-indanon-1-tosylhydrazon

4.5g (21.5 mMol) 3-Phenyl-indanon-1 wurden in 10 ccm heißem Eisessig gelöst und diese Lösung zu einer weiteren Lösung von 4.0g (21.5 mMol) Tosyl-hydrazid in 5 ccm Heißem Eisessig zugegeben. Nach 1 stdg. Erhitzen auf 80° kristallisierte das Hydrazon beim Abkühlen aus. Aus Eisessig umkristallisiert, zeigten die farblosen, feinen Nadeln einen Schmelzpunkt von 180-181°. Die Rohausbeute betrug 6.6g (81%).

(H 20)	4.025 mg Subst.,	10.322 mg CO ₂ ,	1.970 mg H ₂ O
(H 25)	3.496 mg Subst.,	0.243 ccm N ₂ bei 24° u.	727 Torr
C ₂₂ H ₂₀ N ₂ O ₂ S (376.2)	Ber. C	70.02	H 5.30 N 7.44
	Gef. C	69.98	H 5.48 N 7.64

8. Versuch zur alkalischen Spaltung des Tosyl-hydrazons

Zu einer Lösung von 2.5g (6.6 mMol) 3-Phenyl-indanon-1-tosylhydrazon in 15 ccm trockenem Pyridin wurden 360 mg kristallisiertes Natrium-methylat gegeben, und der Ansatz

unter Feuchtigkeitsausschluß 20 Stdn. bei 40° gerührt. Anschließend wurde mit Wasser verdünnt und mit Pentan ausgeschüttelt. Die Pentanlösung hinterließ beim Eindampfen i. Vak. 200 mg eines roten Pulvers, das mit Säuren keine Stickstoffentwicklung zeigte und im IR-Spektrum nicht die für aliphatische Diazoverbindungen charakteristische Bande im Bereich von $4,3 - 5,3 \mu$ aufwies. Aus der wässrigen Lösung konnte durch Ansäuern 3,1g der unveränderten Ausgangssubstanz isoliert werden.

9. Methylschwefelsäure

Zu 58,0g (0.5 mMol) frisch destillierter Chlorosulfonsäure wurden unter gutem Rühren und Kühlen auf -40° , sowie unter völlig wasserfreien Bedingungen, 15,5g (0.5 mMol) abs. Methanol langsam eingetropft, und durch den Anstieg anschließend 3 Stdn. bei 20° trockener Gasströmung zur Verdrängung des entwickelten Chlorwasserstoffs geleitet. Die entstandene farblose Methylschwefelsäure konnte unter Stickstoff längere Zeit aufbewahrt werden.

10. Wasserfreie Perchlorsäure in Methylenchlorid

Zu 60 ccm 70-proz. Perchlorsäure wurden unter guter Kühlung langsam 240 ccm 25-proz. Silem gegeben. Diese Mischung wurde dann im Perforator mit 700 ccm abs. Methylenchlorid extrahiert. Dabei durften die Schläuche nur mit feuchtem Phosphorpentoxid gekühlt werden. Nach ca. 10 stdg. Perforation wurde eine Lösung erhalten, die 1.0 g wasserfreie Perchlorsäure pro ccm Methylenchlorid enthält. Der Perchlorsäuregehalt wurde durch Ausschütteln der Methylenchloridlösung mit Wasser und anschließender Titration mit eingestellter Natronlauge ermittelt. Das Molverhältnis von SO_3 (bzw. H_2SO_4): HClO_4 ergab sich aufgrund einer Fällung mit Bariumchlorid zu $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HClO}_4 = 0.004/1$. Die Perchlorsäurelösung rauchte stark an der Luft und konnte unter Stickstoff längere Zeit aufbewahrt werden.

11. Perchlorsäure-monohydrat (Oxonium-perchlorat)

Durch eine Lösung von 32.0g wasserfreier Perchlorsäure in 100 ccm Methylenchlorid saugt man so lange feuchte Laborluft hindurch, wie das sich langsam abscheidende feinkristalline Perchlorsäuremonohydrat nicht verbackt (ca. 2 Stdn.) Der entstandene Niederschlag ($15\text{g} = 45\%$) wurde unter Stickstoff abfiltriert, i. Vak. vom Lösungsmittel befreit und unter Stickstoff aufbewahrt. Es zeigte einen Schmelzpunkt von $48 - 49^{\circ}$ (nach der Lit. 51°).

II. Aciditätsmessungen

1. Allgemeines

Die Aciditätsbestimmungen wurden in der von K. Bott ³⁾ entwickelten Apparatur durchgeführt. Sie erfuhr lediglich insofern noch eine geringfügige Verbesserung, als durch Verwendung eines sehr intensiv wirkenden Flügelrührers die Stickstoffretention stark herabgesetzt werden konnte, so daß nunmehr Messungen bis herab zu Halbwertszeiten von 15 Minuten möglich waren. Die zur Zeit t (in Min.) erfolgte Umsetzung wurde durch volumetrische Bestimmung des entwickelten Stickstoffs v_t ermittelt. Die Berechnung der Geschwindigkeitskonstanten k erfolgte dann in der üblichen Weise auf graphischem Wege durch Eintragung des noch nicht entwickelten Stickstoffvolumens ($= v_E - v_t$, für v_E = dem bei vollständigem Umsatz entwickelte Stickstoffvolumen) in ein $t/\log.v$ -Diagramm. Hierbei ordnen

sich die $v_E - v_t$ -Werte auf einer Geraden an, deren Neigung ($\Delta \log v/t$) nach Umrechnung auf natürliche Logarithmen direkt die Konstante k'' liefert. Es wurden nur solche Messungen verwertet, bei denen die $v_e - v_t$ -Werte bis zu mindestens 70 Proz. Umsatz auf der erwähnten Geraden lagen.

Als Lösungsmittel für die Messungen dienten Äthylenchlorid und Methylenchlorid, zwischen denen keine Unterschiede hinsichtlich des Reaktionsablaufes beobachtet wurden. Im Allgemeinen verwendeten wir Äthylenchlorid bei Temperaturen über 0° und Methylenchlorid wegen seines besseren Lösungsvermögens unter 0° .

Im übrigen bedeuten bei den im folgenden angeführten Einzelbestimmungen: c_2 die Säurekonzentration in mMol/ccm; T die Reaktionstemperatur in $^\circ\text{C}$; t die Reaktionsdauer in Min. im Zeitpunkt der Ablesung; a das Korrekturglied in Gleichung 4 in mMol/ccm; A der Faktor A in Gleichung 5; V das Reaktionsvolumen in ccm.

2. Einzelbestimmungen

a) Chlorsulfonsäure

Bestimmung der Konzentrationsunabhängigkeit von k'' :

1. Messung: $c_2 = 0.236$; 230 mg Diazoverb. VII; $T = -51.0^\circ$;
 $V = 60$; $v_E = 18$;

$v_t =$	1.1	4.5	5.3	6.8	8.7	10.2
$t =$	7	25	33	45	60	75

Hieraus errechnet sich k'' zu $109 \cdot 10^{-4}$

2. Messung: $c_2 = 0.364$; 230 mg Diazoverb. VII; $T = -51.0^\circ$;
 $V = 60$; $v_E = 18$;

$v_t =$	1.6	3.6	5.0	6.4	7.8	9.4	10.8
$t =$	4	8	12	16	20	25	30

Hieraus errechnet sich k'' zu $300 \cdot 10^{-4}$

3. Messung: $c_2 = 0.486$; 230 mg Diazoverb. VII; $T = -51.0^\circ$
 $V = 60$; $v_E = 18$;

$v_t =$	1.0	2.4	3.5	5.7	7.3	8.5	9.7	10.8	12.1
$t =$	2	5	7	10	13	16	18	21	24

Hieraus errechnet sich k'' zu $484 \cdot 10^{-4}$

4. Messung: $c_2 = 0.608$; 230 mg Diazoverb. VII; $T = -51.0^\circ$
 $V = 60$; $v_E = 18$;

$v_t =$	1.8	2.5	3.8	5.8	7.0	8.2	9.3	10.2	11.5
$t =$	2	3	5	8	10	12	14	16	19

Hieraus errechnet sich k'' zu $530 \cdot 10^{-4}$

Aus den Messungen 1 - 4 errechnet sich a zu 0.164;

k'_{222} zu 0.15; $p_{k'_{222}}$ zu + 0.82.

Bestimmung der Temperaturabhängigkeit:

5. Messung: $c_2 = 0.236$; 230 mg Diazoverb. VII; $T = -33.7^\circ$
 $V = 60$; $v_E = 18$;

$v_t =$	1.3	2.7	3.8	5.0	6.0	6.9	7.7	8.6	9.3	10.6
$t =$	1	2	3	4	5	6	7	8	9	11

Hieraus errechnet sich k'' zu $820 \cdot 10^{-4}$

6. Messung: $c_2 = 0.236$; 230 mg Diazoverb. VII; $T = -40.3^\circ$
 $V = 60$; $v_E = 18$;

$v_t =$	1.5	2.0	3.1	5.9	7.2	9.1	10.5	11.6
$t =$	2	3	5	11	14	19	23	27

Hieraus errechnet sich k'' zu $386 \cdot 10^{-4}$

7. Messung: $c_2 = 0.236$; 230 mg Diazoverb. VII; $T = -44.5^\circ$
 $V = 60$; $v_E = 18$;

$v_t =$	1.5	2.2	3.0	4.0	5.7	6.7	7.8	9.2	11.1	11.5
$t =$	3	5	7	10	16	20	25	33	41	44

Hieraus errechnet sich k'' zu $235 \cdot 10^{-4}$

Damit errechnet sich A zu 2643 sowie aufgrund von Gleichung

6a $p_{k'_{298}}$ zu -221.

Der Einfluß von Ätherzusatz auf die Acidität von Chlorsulfonsäure:

8. Messung: $c_2 = 0.236$; 230 mg Diazoverb. VII; $T = -35.0^\circ$
 $c_{\text{Äther}} = 0.0875$ (mmol/ccm) $V = 60$; $v_E = 18$;

$t = 1.7 \quad 2.3 \quad 3.0 \quad 3.5 \quad 4.1$

$v_t = 14 \quad 29 \quad 46 \quad 65 \quad 104$

Hieraus errechnet sich k'' zu $27 \cdot 10^{-4}$

9. Messung: $c_2 = 0.236$; 230 mg Diazoverb. VII; $T = -35.0^\circ$
 $c_{\text{Äther}} = 0.0250$ (mmol/ccm) $V = 60$; $v_E = 18$;

$t = 1.2 \quad 2.1 \quad 3.2 \quad 5.4 \quad 8.7 \quad 10.0 \quad 11.2$

$v_t = 2 \quad 4 \quad 7 \quad 11 \quad 20 \quad 25 \quad 30$

Hieraus errechnet sich k'' zu $134 \cdot 10^{-4}$

10. Messung: $c_2 = 0.236$; 230 mg Diazoverb. VII; $T = -35.0^\circ$
 $c_{\text{Äther}} = 0.0125$ (mmol/ccm) $V = 60$; $v_E = 18$;

$t = 1.5 \quad 3.1 \quad 4.2 \quad 6.3 \quad 8.0 \quad 9.0 \quad 10.4 \quad 11.6$

$v_t = 2 \quad 4 \quad 6 \quad 9 \quad 12 \quad 15 \quad 18 \quad 21$

Hieraus errechnet sich k'' zu $302 \cdot 10^{-4}$

11. Messung: $c_2 = 0.236$; 230 mg Diazoverb. VII; $T = -35.0^\circ$
 $c_{\text{Äther}} = 0.0500$ (mmol/ccm) $V = 60$; $v_E = 18$;

$t = 1.8 \quad 6.0 \quad 8.3 \quad 9.7$

$v_t = 13 \quad 31 \quad 45 \quad 59$

Hieraus errechnet sich k'' zu $483 \cdot 10^{-4}$

12. Messung: $c_2 = 0.236$; 230 mg Diazoverb. VII; $T = -35.0^\circ$
 $c_{\text{Äther}} = 0.0050$ (mmol/ccm) $V = 60$; $v_E = 18$;

$t = 1.2 \quad 3.1 \quad 4.8 \quad 6.2 \quad 8.0 \quad 9.7 \quad 11.0$

$v_t = 2 \quad 4 \quad 6 \quad 8 \quad 11 \quad 14 \quad 17$

Hieraus errechnet sich k'' zu $620 \cdot 10^{-4}$

b) Diäthyloxonium-hexachlorantimonatBestimmung der Konzentrationsabhängigkeit von k'' :

1. Messung: $c_2 = 0.163$; 230 mg Diazoverb. VII; $T = -16.0^\circ$
 $V = 60$; $v_E = 18$;

$v_t =$	1.5	3.1	4.8	6.5	9.3	10.5
$t =$	4	9	15	22	38	47

Hieraus errechnet sich k'' zu $190 \cdot 10^{-4}$

2. Messung: $c_2 = 0.203$; 230 mg Diazoverb. VII; $T = -16.0^\circ$
 $V = 60$; $v_E = 18$;

$v_t =$	1.8	3.2	4.5	5.6	6.6	7.5	8.8	9.9
$t =$	4	7	10	13	16	19	24	29

Hieraus errechnet sich k'' zu $274 \cdot 10^{-4}$

3. Messung: $c_2 = 0.224$; 230 mg Diazoverb. VII; $T = -16.0^\circ$
 $V = 60$; $v_E = 18$;

$v_t =$	1.0	2.2	3.3	4.4	5.3	6.3	7.1	8.2	9.2	10.3
$t =$	2	4	6	8	10	12	14	17	20	24

Hieraus errechnet sich k'' zu $362 \cdot 10^{-4}$

4. Messung: $c_2 = 0.245$; 230 mg Diazoverb. VII; $T = -16.0^\circ$
 $V = 60$; $v_E = 18$;

$v_t =$	1.4	2.8	3.8	5.2	6.1	7.5	8.6	9.8	11.0
$t =$	2	4	6	8	10	13	16	19	22

Hieraus errechnet sich k'' zu $413 \cdot 10^{-4}$ Aus den Messungen 1 - 4 errechnet sich a zu 0.115 ; k''_{257} zu 0.30 ; $p_{k''_{257}}$ zu $+0.53$

Bestimmung der Temperaturabhängigkeit:

5. Messung: $c_2 = 0.163$; 230 mg Diazoverb. VII; $T = -20.0^\circ$
 $V = 60$; $v_E = 18$;

$v_t =$	1.4	3.8	5.7	6.9	8.5	9.6	10.6
$t =$	8	21	32	43	58	69	82

Hieraus errechnet sich k'' zu $107 \cdot 10^{-4}$

6. Messung: $c_2 = 0.163$; 230 mg Diazoverb. VII; $T = -12.0^\circ$
 $V = 60$; $v_E = 18$;

$v_t =$	1.0	2.1	3.0	3.9	5.8	6.6	7.3	7.9	9.2	10.3	11.2
$t =$	2	4	6	8	13	15	17	19	24	29	34

Hieraus errechnet sich k'' zu $290 \cdot 10^{-4}$

7. Messung: $c_2 = 0.163$; 230 mg Diazoverb. VII; $T = -8.0^\circ$
 $V = 60$; $v_E = 18$;

$v_t =$	1.7	2.6	3.3	4.1	5.3	6.3	7.2	8.1	9.8	11.1
$t =$	2	3	4	5	7	9	11	13	18	23

Hieraus errechnet sich k'' zu $460 \cdot 10^{-4}$

Damit errechnet sich A zu 3500, sowie auf Grund von Gleichung 6a $p_{k', 298}$ zu -1.38 .

c) Perchlorsäure

Bestimmung der Konzentrationsunabhängigkeit von k'' :

1. Messung: $c_2 = 0.247$; 230 mg Diazoverb. VII; $T = +0.5^\circ$;
 $V = 60$; $v_E = 18$;

$v_t =$	1.5	2.9	4.3	5.6	6.7	7.8	8.8	10.1	11.3
$t =$	2	4	6	8	10	12	14	17	20

Hieraus errechnet sich k'' zu $484 \cdot 10^{-4}$

2. Messung: $c_2 = 0.320$; 230 mg Diazoverb. VII; $T = +0.5^\circ$;
 $V = 60$; $v_E = 18$;

$v_t =$	1.3	3.1	4.8	6.1	7.5	8.7	9.7	10.7	11.5
$t =$	1	2	3	4	5	6	7	8	9

Hieraus errechnet sich k'' zu $1175 \cdot 10^{-4}$

Aus den Messungen 1 - 2 errechnet sich a zu 0.20;

$k''_{273.5}$ zu 1.0; $p_{k', 273.5}$ zu $+0$;

Bestimmung der Temperaturabhängigkeit:

3. Messung: $c_2 = 0.165$; 230 mg Diazoverb. VII; $T = +0.5^{\circ}$;
 $V = 60$; $v_E = 18$;

$v_t =$	1.0	2.2	3.1	4.1	5.2	6.6	7.7	9.2	10.5	11.5
$t =$	4	9	13	18	24	31	40	51	62	71

Hieraus errechnet sich k'' zu $138 \cdot 10^{-4}$

4. Messung: $c_2 = 0.165$; 230 mg Diazoverb. VII; $T = -5.0^{\circ}$;
 $V = 60$; $v_E = 18$;

$v_t =$	0.5	1.6	2.7	4.0	5.6	7.1	8.6	10.0		
$t =$	10	16	27	43	58	75	98	115		

Hieraus errechnet sich k'' zu $69 \cdot 10^{-4}$

5. Messung: $c_2 = 0.165$; 230 mg Diazoverb. VII; $T = +10.0^{\circ}$;
 $V = 60$; $v_E = 18$;

$v_t =$	1.2	2.1	3.6	5.0	6.3	7.5	8.6	9.7	10.7	11.9
$t =$	1	2	4	6	8	10	12	14	16	19

Hieraus errechnet sich k'' zu $561 \cdot 10^{-4}$

6. Messung: $c_2 = 0.165$; 230 mg Diazoverb. VII; $T = +5.0^{\circ}$;
 $V = 60$; $v_E = 18$;

$v_t =$	1.1	2.2	3.2	4.6	5.9	6.9	8.2	9.2		
$t =$	3	6	9	13	17	21	26	31		

Hieraus errechnet sich k'' zu $230 \cdot 10^{-4}$

Damit errechnet sich A zu 4170, sowie auf Grund von Gleichung 6a $p_{k'}$ zu -1.25.
 298

d) Methylschwefelsäure

Bestimmung der Konzentrationsunabhängigkeit von k'' :

1. Messung: $c_2 = 1.110$; 230 mg Diazoverb. VII; $T = +21.0^{\circ}$;
 $V = 60$; $v_E = 18$;

$v_t =$	1.2	2.4	3.7	4.7	5.7	6.6	7.4	8.5	9.5	10.7
$t =$	2	4	6	8	10	12	14	17	20	24

Hieraus errechnet sich k'' zu $253 \cdot 10^{-4}$

2. Messung: $c_2 = 0.890$; 230 mg Diazoverb. VII; $T = +21.0^\circ$;
 $V = 60$; $v_E = 18$;

$v_t =$	1.1	2.1	3.4	4.7	5.9	6.8	8.6	10.1	11.2
$t =$	4	8	15	22	29	35	48	60	70

Hieraus errechnet sich k'' zu $189 \cdot 10^{-4}$

3. Messung: $c_2 = 0.667$; 230 mg Diazoverb. VII; $T = +21.0^\circ$;
 $V = 60$; $v_E = 18$;

$v_t =$	1.2	2.4	3.3	4.2	6.4	7.2	8.2	9.3	10.4
$t =$	7	15	22	30	51	59	70	82	95

Hieraus errechnet sich k'' zu $115 \cdot 10^{-4}$

4. Messung: $c_2 = 0.530$; 230 mg Diazoverb. VII; $T = +21.0^\circ$;
 $V = 60$; $v_E = 18$;

$v_t =$	1.4	2.6	4.4	7.5	8.8	10.1	10.9	12.7
$t =$	7	16	31	62	80	95	111	140

Hieraus errechnet sich k'' zu $55.7 \cdot 10^{-4}$

Aus den Messungen 1 - 4 errechnet sich a zu 0.30;
 k''_{294} zu $3.15 \cdot 10^{-2}$; $p_{k', 294}$ zu +1.50.

Bestimmung der Temperaturunabhängigkeit:

5. Messung: $c_2 = 1.110$; 230 mg Diazoverb. VII; $T = +10.2^\circ$;
 $V = 60$; $v_E = 18$;

$v_t =$	1.5	2.1	2.9	3.9	4.8	5.9	7.1	8.1	9.3	10.2
$t =$	5	8	12	17	22	28	35	42	51	60

Hieraus errechnet sich k'' zu $94 \cdot 10^{-4}$

6. Messung: $c_2 = 1.110$; 230 mg Diazoverb. VII; $T = +0.9^\circ$;
 $V = 60$; $v_E = 18$;

$v_t =$	1.7	2.8	4.1	5.1	6.4	8.5	10.7	12.0
$t =$	20	37	56	73	95	137	176	200

Hieraus errechnet sich k'' zu $34.5 \cdot 10^{-4}$

7. Messung: $c_2 = 1.110$; 230 mg Diazoverb. VII; $T = -11.0^\circ$;
 $V = 60$; $v_E = 18$;

$v_t =$	1.0	2.1	2.5	2.7	3.5	4.0	6.0	7.0	8.1	9.9
$t =$	28	80	100	120	140	181	280	321	400	480

Hieraus errechnet sich k'' zu $10.6 \cdot 10^{-4}$

Damit errechnet sich A zu 3340, sowie auf Grund von Gleichung 6a $p_{k, 298}$ zu +1.36.

Der Einfluß von Ätherzusatz auf die Acidität der Methylschwefelsäure:

8. Messung: $c_2 = 0.530$; 230 mg Diazoverb. VII; $T = +20.0^\circ$;
 $c_{\text{Äther}} = 0.0112$; (mMol/ccm); $V = 60$; $v_E = 18$;

$v_t =$	1.6	2.8	4.9	6.1	7.6	9.2	10.3
$t =$	18	34	65	88	117	147	181

Hieraus errechnet sich k'' zu $32.5 \cdot 10^{-4}$

9. Messung: $c_2 = 0.530$; 230 mg Diazoverb. VII; $T = +20.0^\circ$;
 $c_{\text{Äther}} = 0.0272$ (mMol/ccm); $V = 60$; $v_E = 18$;

$v_t =$	1.2	2.5	4.1	5.2	6.4	7.7	8.4
$t =$	17	34	65	88	116	157	181

Hieraus errechnet sich k'' zu $25.7 \cdot 10^{-4}$

10. Messung: $c_2 = 0.530$; 230 mg Diazoverb. VII; $T = +20.0^\circ$;
 $c_{\text{Äther}} = 0.0560$ (mMol/ccm); $V = 60$; $v_E = 18$;

$v_t =$	1.3	2.1	3.0	4.0	5.4	6.8	8.0
$t =$	18	35	60	73	107	150	201

Hieraus errechnet sich k'' zu $21.8 \cdot 10^{-4}$

11. Messung: $c_2 = 0.530$; 230 mg Diazoverb. VII; $T = +20.0^\circ$;
 $c_{\text{Äther}} = 0.0832$ (mMol/ccm); $V = 60$; $v_E = 18$;

$v_t =$	1.0	2.3	3.1	4.5	5.9	7.2
$t =$	18	46	66	107	150	201

Hieraus errechnet sich k'' zu $19.5 \cdot 10^{-4}$

12. Messung: $c_2 = 0.530$; 230 mg Diazoverb. VII; $T = +20.0^\circ$;
 $c_{\text{Äther}} = 0.112$ (mMol/ccm); $V = 60$; $v_E = 18$;

$v_t =$	1.3	2.5	3.3	6.5	8.7	11.0
$t =$	40	90	140	290	400	550

Hieraus errechnet sich k'' zu $15.2 \cdot 10^{-4}$

13. Messung: $c_2 = 1.110$; 230 mg Diazoverb. VII; $T = +20.0^\circ$;
 $c_{\text{Äther}} = 0.0224$ (mMol/ccm); $V = 60$; $v_E = 18$;

$v_t =$	1.3	2.3	3.3	4.4	5.9	7.8	9.7	11.8
$t =$	4	7	10	14	20	28	39	52

Hieraus errechnet sich k'' zu $147 \cdot 10^{-4}$

14. Messung: $c_2 = 1.110$; 230 mg Diazoverb. VII; $T = +20.0^\circ$;
 $c_{\text{Äther}} = 0.560$ (mMol/ccm); $V = 60$; $v_E = 18$;

$v_t =$	1.0	1.9	3.0	4.4	6.9	8.7	10.5	12.7
$t =$	4	7	11	17	28	39	52	67

Hieraus errechnet sich k'' zu $114 \cdot 10^{-4}$

15. Messung: $c_2 = 1.110$; 230 mg Diazoverb. VII; $T = +20.0^\circ$;
 $c_{\text{Äther}} = 0.112$ (mMol/ccm); $V = 60$; $v_E = 18$;

$v_t =$	1.2	2.5	4.4	5.8	7.3	9.1	11.7	13.0
$t =$	6	11	21	30	41	56	78	90

Hieraus errechnet sich k'' zu $87 \cdot 10^{-4}$

16. Messung: $c_2 = 1.110$; 230 mg Diazoverb. VII; $T = +20.0^\circ$;
 $c_{\text{Äther}} = 0.168$ (mMol/ccm); $V = 60$; $v_E = 18$;

$v_t =$	0.9	2.3	3.1	4.1	5.3	6.8	8.9	10.8
$t =$	6	15	21	30	41	56	78	100

Hieraus errechnet sich k'' zu $61 \cdot 10^{-4}$

17. Messung: $c_2 = 1.110$; 230 mg Diazoverb. VII; $T = +20.0^\circ$;
 $c_{\text{Äther}} = 0.224$ (mMol/ccm); $V = 60$; $v_E = 18$;

$v_t =$	1.1	2.4	3.5	5.6	7.2	8.5	9.6	11.5
$t =$	15	30	45	78	105	135	165	210

Hieraus errechnet sich k'' zu $32 \cdot 10^{-4}$

e) p-Toluolsulfonsäure (wasserfrei)Bestimmung der Konzentrationsabhängigkeit von k'' :

1. Messung: $c_2 = 0.678$; 230 mg Diazoverb. VII; $T = +49.0^\circ$;
 $V = 60$; $v_E = 18$;

$v_t =$	1.0	1.5	2.3	2.7	3.3	4.0
$t =$	23	45	87	120	187	260

Hieraus errechnet sich k'' zu $13.6 \cdot 10^{-4}$

2. Messung: $c_2 = 0.960$; 230 mg Diazoverb. VII; $T = +49.0^\circ$;
 $V = 60$; $v_E = 18$;

$v_t =$	1.1	2.1	3.7	5.8
$t =$	26	53	96	175

Hieraus errechnet sich k'' zu $25.6 \cdot 10^{-4}$

3. Messung: $c_2 = 1.018$; 230 mg Diazoverb. VII; $T = +49.0^\circ$;
 $V = 60$; $v_E = 18$;

$v_t =$	1.6	2.3	3.6	4.4	5.7	6.4	7.2	7.9
$t =$	23	45	71	96	113	141	190	218

Hieraus errechnet sich k'' zu $27.2 \cdot 10^{-4}$ Aus den Messungen 1 - 3 errechnet sich a zu 0.35; k''_{322} zu $4.12 \cdot 10^{-3}$; $p_{k, 322}$ zu +2.39.

Bestimmung der Temperaturabhängigkeit:

4. Messung: $c_2 = 1.165$; 230 mg Diazoverb. VII; $T = +49.0^\circ$;
 $V = 60$; $v_E = 18$;

$v_t =$	1.0	2.0	3.3	4.6	6.3	7.7	8.1
$t =$	11	23	45	71	99	129	150

Hieraus errechnet sich k'' zu $38 \cdot 10^{-4}$

5. Messung: $c_2 = 1.165$; 230 mg Diazoverb. VII; $T = +46.0^\circ$;
 $V = 60$; $v_E = 18$;

$v_t =$	1.7	2.8	4.0	4.8	5.8	8.2
$t =$	23	45	71	104	135	220

Hieraus errechnet sich k'' zu $27.2 \cdot 10^{-4}$

6. Messung: $c_2 = 1.165$; 230 mg Diazoverb. VII; $T = +43.0^\circ$;
 $V = 60$; $v_E = 18$;

$v_t =$	1.4	2.9	4.3	6.0	7.8	8.8
$t =$	30	66	113	165	233	270

Hieraus errechnet sich k'' zu $27.1 \cdot 10^{-4}$

7. Messung: $c_2 = 1.165$; 230 mg Diazoverb. VII; $T = +39.0^\circ$;
 $V = 60$; $v_E = 18$;

$v_t =$	1.4	2.2	3.5	4.8
$t =$	50	100	185	275

Hieraus errechnet sich k'' zu $12.8 \cdot 10^{-4}$

Damit errechnet sich A zu 5250, sowie aufgrund von Gleichung
 6a $p_{k'}$ zu $+3.72$.
 298

Bestimmung der Konzentrationsabhängigkeit von k'' :

8. Messung $c_2 = 0.291$; 180 mg Diazoverb. VIII; $T = -40.0^\circ$;
 $V = 60$; $v_E = 18$;

$v_t =$	1.5	2.8	3.9	5.5	6.4	7.7	8.7	9.5
$t =$	3	5	7	10	12	15	18	21

Hieraus errechnet sich k'' zu $352 \cdot 10^{-4}$

9. Messung: $c_2 = 0.456$; 180 mg Diazoverb. VIII; $T = -40.0^\circ$;
 $V = 60$; $v_E = 18$;

$v_t =$	2.0	3.0	4.0	5.0	5.9	6.7	7.5	8.2
$t =$	2	3	4	5	6	7	8	9

Hieraus errechnet sich k'' zu $692 \cdot 10^{-4}$

10. Messung: $c_2 = 0.388$; 180 mg Diazoverb. VIII; $T = -40.0^\circ$;
 $V = 60$; $v_E = 18$;

$v_t =$	1.5	2.5	4.2	5.4	6.9	8.0
$t =$	2	3	5	7	9	11

Hieraus errechnet sich k'' zu $534 \cdot 10^{-4}$

Aus den Messungen 8 - 10 errechnet sich a zu 0.12;

k'_{233} zu 0.208; $p_{k'}$ zu -0.68;

Bestimmung der Temperaturabhängigkeit:

11. Messung: $e_2 = 0.291$; 180 mg Diazoverb. VIII; $T = -35.0^\circ$;
 $V = 60$; $v_E = 18$;

$v_t =$	2.5	4.0	5.4	6.5	7.7	8.6	9.6	10.4
$t =$	2	3	4	5	6	7	8	9

Hieraus errechnet sich k'' zu $1140 \cdot 10^{-4}$

12. Messung: $e_2 = 0.291$; 180 mg Diazoverb. VIII; $T = -38.0^\circ$;
 $V = 60$; $v_E = 18$;

$v_t =$	1.1	2.3	4.3	6.0	7.5	8.9
$t =$	1	2	4	6	8	10

Hieraus errechnet sich k'' zu $650 \cdot 10^{-4}$

13. Messung: $e_2 = 0.291$; 180 mg Diazoverb. VIII; $T = -42.0^\circ$;
 $V = 60$; $v_E = 18$;

$v_t =$	1.2	2.0	3.9	5.0	6.0	7.8	8.4
$t =$	2	3	6	8	10	14	16

Hieraus errechnet sich k'' zu $330 \cdot 10^{-4}$

Damit errechnete sich A zu 2785, sowie auf Grund von Gleichung 6a $p_{K, 298}$ zu -1.93.

f) Diäthylxonium-hexachloroantimonat-Diäthyl-ätheratBestimmung der Konzentrationsabhängigkeit von k'' :

1. Messung: $e_2 = 0.0688$; 120 mg Diazoverb. VIII; $T = -20.8^\circ$;
 $V = 60$; $v_E = 12$;

$v_t =$	0.9	1.1	1.5	2.5	3.0	4.0	5.0	6.1	7.1	8.3
$t =$	3	6	9	19	24	35	47	59	72	92

Hieraus errechnet sich k'' zu $120 \cdot 10^{-4}$

2. Messung: $c_2 = 0.0861$; 120 mg Diazoverb. VIII; $T = -20.5^\circ$;
 $V = 60$; $v_E = 12$;

$v_t =$	1.1	1.6	2.1	2.5	3.0	3.7	4.4	5.1	5.8
$t =$	2	4	7	12	17	22	27	32	38

Hieraus errechnet sich k'' zu $178.5 \cdot 10^{-4}$

3. Messung: $c_2 = 0.120$; 120 mg Diazoverb. VIII; $T = -20.5^\circ$;
 $V = 60$ $v_E = 12$;

$v_t =$	0.9	1.7	2.8	3.4	4.0	4.6	5.4	6.2	6.9	7.5
$t =$	1	4	8	11	14	18	23	28	33	38

Hieraus errechnet sich k'' zu $277 \cdot 10^{-4}$

4. Messung: $c_2 = 0.138$; 120 mg Diazoverb. VIII; $T = -20.5^\circ$;
 $V = 60$ $v_E = 12$;

$v_t =$	1.5	2.1	4.0	5.2	6.1	7.3	8.1
$t =$	2	5	12	16	21	26	30

Hieraus errechnet sich k'' zu $323 \cdot 10^{-4}$

Aus den Messungen 1 - 4 errechnet sich a zu 0.03;

$k'_{252.5}$ zu 0.308; $p_{k'_{252.5}}$ zu +0.51.

Bestimmung der Temperaturabhängigkeit:

5. Messung: $c_2 = 0.104$; 180 mg Diazoverb. VIII; $T = -26.0^\circ$;
 $V = 60$ $v_E = 18$;

$v_t =$	0.4	1.1	2.0	2.7	3.2	4.1	5.1	6.1
$t =$	3	7	14	18	21	28	35	43

Hieraus errechnet sich k'' zu $97 \cdot 10^{-4}$

6. Messung: $c_2 = 0.104$; 180 mg Diazoverb. VIII; $T = -20.5^\circ$;
 $V = 60$ $v_E = 18$;

$v_t =$	0.6	1.7	2.9	4.1	5.2	6.8	8.6	9.6
$t =$	3	5	9	13	17	23	31	35

Hieraus errechnet sich k'' zu $204 \cdot 10^{-4}$

7. Messung: $c_2 = 0.104$; 180 mg Diazoverb. VIII; $T = -16.9^\circ$;
 $V = 60$; $v_E = 18$;

$v_t =$	1.0	2.4	3.8	4.8	5.7	6.6	8.0	9.3
$t =$	2	5	10	13	16	19	25	31

Hieraus errechnet sich k'' zu $239 \cdot 10^{-4}$

8. Messung: $c_2 = 0.104$; 180 mg Diazoverb. VIII; $T = 12.2^\circ$;
 $V = 60$; $v_E = 18$;

$v_t =$	1.2	2.1	3.2	4.4	6.1	7.6	8.9	9.6
$t =$	3	4	6	8	13	17	21	23

Hieraus errechnet sich k'' zu $336 \cdot 10^{-4}$

Damit errechnet sich A zu 2580, sowie auf Grund von Gleichung 6a $p_{k, 298}$ zu -1.04.

g) Bromwasserstoffsäure

Bestimmung der Konzentrationsunabhängigkeit von k'' :

1. Messung: $c_2 = 0.065$; 120 mg Diazoverb. VIII; $T = -56.0^\circ$;
 $V = 80$; $v_E = 12$;

$v_t =$	1.3	2.6	3.8	4.7	5.5	6.4
$t =$	6	11	16	21	26	31

Hieraus errechnet sich k'' zu $246 \cdot 10^{-4}$

2. Messung: $c_2 = 0.0975$; 120 mg Diazoverbindung VIII; $T = -56.0^\circ$;
 $V = 80$; $v_E = 12$;

$v_t =$	1.7	3.0	4.0	5.0	6.0	6.9	7.9
$t =$	6	9	12	15	18	22	27

Hieraus errechnet sich k'' zu $438 \cdot 10^{-4}$

3. Messung: $c_2 = 0.130$; 120 mg Diazoverb. VIII; $T = -56.0^\circ$;
 $V = 80$; $v_E = 12$;

$v_t =$	1.4	2.1	3.6	4.2	5.4	6.5	7.5	8.3
$t =$	2	3	5	6	8	10	12	14

Hieraus errechnet sich k'' zu $830 \cdot 10^{-4}$

4. Messung: $c_2 = 0.163$; 120 mg Diazoverb. VIII; $T = -56.0^\circ$;
 $V = 80$; $v_E = 12$;

$v_t =$	0.7	1.6	2.6	3.6	4.3	5.1	6.4	7.3
$t =$	1	2	3	4	5	6	8	10

Hieraus errechnet sich k'' zu $1012 \cdot 10^{-4}$

Aus den Messungen 1 - 4 errechnet sich a zu 0.035 ;

k'_{217} zu 0.80 ; $p_{k'_{217}}$ zu $+0.10$.

Bestimmung der Temperaturabhängigkeit:

5. Messung: $c_2 = 0.065$; 120 mg Diazoverb. VIII; $T = -50.0^\circ$;
 $V = 80$; $v_E = 12$;

$v_t =$	1.4	2.2	3.4	4.4	5.3	6.2	7.3	8.1
$t =$	3	6	10	14	18	23	29	35

Hieraus errechnet sich k'' zu $302 \cdot 10^{-4}$

6. Messung: $c_2 = 0.065$; 120 mg Diazoverb. VIII; $T = -45.0^\circ$;
 $V = 80$; $v_E = 12$;

$v_t =$	1.2	3.4	4.5	5.5	6.4	7.1	8.0
$t =$	4	11	15	19	23	27	32

Hieraus errechnet sich k'' zu $350 \cdot 10^{-4}$

7. Messung: $c_2 = 0.065$; 120 mg Diazoverb. VIII; $T = -40.0^\circ$;
 $V = 80$; $v_E = 12$;

$v_t =$	1.1	2.0	2.8	3.5	4.1	5.1	6.0	6.9	8.1
$t =$	2	4	6	8	10	13	16	20	26

Hieraus errechnet sich k'' zu $425 \cdot 10^{-4}$

Damit errechnet sich A zu 681, sowie auf Grund von Gleichung 6a $p_{k'_{298}} = -0.74$.

h) Trifluoressigsäure

Aus den von K. Bott ³⁾ ermittelten k'' -Werten der Konzentrationsunabhängigkeitsbestimmung errechnet sich a zu 0.20;
 k'_{293} zu 66; $p_{k'_{293}}$ zu +1.18.

Bestimmung der Temperaturabhängigkeit:

1. Messung: $c_2 = 0.367$; 180 mg Diazoverb. VIII; $T = +20.0^\circ$;
 $V = 60$; $v_E = 18$;

v_t	1.1	2.1	3.0	4.0	5.0	6.0	6.9	7.9	9.0
t	5	10	15	21	27	33	40	48	57

Hieraus errechnet sich k'' zu $122 \cdot 10^{-4}$

2. Messung: $c_2 = 0.367$; 180 mg Diazoverb. VIII; $T = +25.0^\circ$;
 $V = 60$; $v_E = 18$;

v_t	1.2	2.3	3.2	4.3	5.3	6.2	7.3	8.2	9.2
t	4	8	12	17	22	27	33	39	46

Hieraus errechnet sich k'' zu $156 \cdot 10^{-4}$

3. Messung: $c_2 = 0.367$; 180 mg Diazoverb. VIII; $T = +30.0^\circ$;
 $V = 60$; $v_E = 18$;

v_t	1.3	2.4	3.4	4.4	5.4	6.3	7.0	8.1	9.1
t	3	6	9	12	15	18	21	25	29

Hieraus errechnet sich k'' zu $244 \cdot 10^{-4}$

4. Messung: $c_2 = 0.367$; 180 mg Diazoverb. VIII; $T = +35.0^\circ$;
 $V = 60$; $v_E = 18$;

v_t	1.3	2.2	3.1	4.2	5.4	6.5	7.4	8.2	9.3	10.4
t	3	5	7	10	13	16	19	22	26	30

Hieraus errechnet sich k'' zu $285 \cdot 10^{-4}$

Damit errechnet sich A zu 2438, sowie auf Grund von Gleichung 6a $p_{k'_{298}}$ zu +1.04.

1) Trichloressigsäure

Aus den von K.Bott ³⁾ ermittelten k'' -Werten der Konzentrationsabhängigkeitsbestimmung errechnet sich a zu 0.167;
 k'_{290} zu $4.67 \cdot 10^{-3}$; $p_{k'_{290}}$ zu +2.33.

Bestimmung der Temperaturabhängigkeit:

1. Messung: $c_2 = 0.372$; 180 mg Diazoverb. VIII; $T = +35.0^\circ$;
 $V = 60$; $v_E = 18$;

$v_t =$	1.6	2.5	3.4	4.8	5.9
$t =$	21	34	53	82	107

Hieraus errechnet sich k'' zu $34.5 \cdot 10^{-4}$

2. Messung: $c_2 = 0.372$; 180 mg Diazoverb. VIII; $T = +45.0^\circ$;
 $V = 60$; $v_E = 18$;

$v_t =$	1.0	1.9	3.1	4.4	5.2	6.1	8.5
$t =$	7	15	27	40	50	60	94

Hieraus errechnet sich k'' zu $64.5 \cdot 10^{-4}$

3. Messung: $c_2 = 0.372$; 180 mg Diazoverb. VIII; $T = +50.0^\circ$;
 $V = 60$; $v_E = 18$;

$v_t =$	1.1	2.2	3.4	4.5	6.8	8.2	10.6
$t =$	5	11	18	25	43	54	80

Hieraus errechnet sich k'' zu $92 \cdot 10^{-4}$

Damit errechnet sich A zu 2970, sowie auf Grund von Gleichung 6a $p_{k'_{298}}$ zu +2.06.

Bestimmung der Konzentrationsunabhängigkeit von k'' :

4. Messung: $c_2 = 0.135$; 300 mg Diazoverb. IX; $T = -53.0^\circ$;
 $V = 60$; $v_E = 19$;

$v_t =$	1.1	2.0	3.1	4.2	5.4	6.7	8.0	9.2	10.3
$t =$	3	5	8	12	16	20	25	29	33

Hieraus errechnet sich k'' zu $225 \cdot 10^{-4}$

5. Messung: $c_2 = 0.163$; 300 mg Diazoverb. IX; $T = -53.0^{\circ}$;
 $V = 60$; $v_E = 19$;

$v_t =$ 1.9 2.8 3.8 4.8 5.7 6.7 7.7 8.6

$t =$ 3 5 7 9 11 13 15 17

Hieraus errechnet sich k'' zu $341 \cdot 10^{-4}$

6. Messung: $c_2 = 0.204$; 300 mg Diazoverb. IX; $T = -53.0^{\circ}$;
 $V = 60$; $v_E = 19$;

$v_t =$ 1.3 2.6 3.4 5.2 6.7 7.9 9.0 10.1

$t =$ 2 3 4 6 8 10 12 14

Hieraus errechnet sich k'' zu $553 \cdot 10^{-4}$

Aus den Messungen 4 - 6 errechnet sich a zu 0.90;

k'_{220} zu 0.48; $p_{k'_{220}}$ zu -0.32.

Bestimmung der Temperaturabhängigkeit:

7. Messung: $c_2 = 0.102$; 300 mg Diazoverb. IX; $T = -53.0^{\circ}$;
 $V = 60$; $v_E = 19$;

$v_t =$ 1.4 1.9 2.6 3.7 7.1 8.0 9.6

$v =$ 9 14 20 26 48 55 63

Hieraus errechnet sich k'' zu $118 \cdot 10^{-4}$

8. Messung: $c_2 = 0.102$; 300 mg Diazoverb. IX; $T = -47.0^{\circ}$;
 $V = 60$; $v_E = 19$;

$v_t =$ 1.2 3.0 4.0 5.0 6.0 7.4

$t =$ 5 10 13 16 19 24

Hieraus errechnet sich k'' zu $184 \cdot 10^{-4}$

9. Messung: $c_2 = 0.102$; 300 mg Diazoverb. IX; $T = -43.0^{\circ}$;
 $V = 60$; $v_E = 19$;

$v_t =$ 1.2 2.7 5.0 6.4 8.1 9.4 10.2

$t =$ 3 7 13 17 22 26 30

Hieraus errechnet sich k'' zu $266 \cdot 10^{-4}$

10. Messung: $c_2 = 0.102$; 300 mg Diazoverb. IX; $T = -38.0^\circ$;
 $V = 60$; $v_E = 19$;

$v_t =$	1.8	2.7	3.7	4.7	5.6	6.6	7.6	8.5
$t =$	3	5	7	9	11	13	15	17

Hieraus errechnet sich k'' zu $333 \cdot 10^{-4}$

Damit errechnet sich A zu 1668, sowie auf Grund von Gleichung 6a $p_{k', 298}$ zu -1.98

k) Pikrinsäure

Aus den von K.Bott ³⁾ ermittelten k'' -Werten der Konzentrationsunabhängigkeitsbestimmung errechnet sich a zu 0;

k'_{295} zu 0.239; $p_{k', 295}$ zu +0.62

Bestimmung der Temperaturabhängigkeit:

1. Messung: $c_2 = 0.109$; 250 mg Diazoverb. IX; $T = 27.5^\circ$;
 $V = 60$; $v_E = 16$;

$v_t =$	2.0	3.7	4.7	5.6	6.4	7.4	8.3	9.3
$t =$	3	6	8	10	12	15	18	22

Hieraus errechnet sich k'' zu $433 \cdot 10^{-4}$

2. Messung: $c_2 = 0.109$; 250 mg Diazoverb. IX; $T = 22.0^\circ$;
 $V = 60$; $v_E = 16$;

$v_t =$	1.0	2.3	3.3	4.3	5.3	6.2	7.4	8.4	9.2
$t =$	3	6	9	12	15	19	24	29	34

Hieraus errechnet sich k'' zu $257 \cdot 10^{-4}$

3. Messung: $c_2 = 0.109$; 250 mg Diazoverb. IX; $T = 15.0^\circ$;
 $V = 60$; $v_E = 16$;

$v_t =$	1.3	2.6	4.5	5.6	6.2	8.1
$t =$	8	16	24	29	34	45

Hieraus errechnet sich k'' zu $168 \cdot 10^{-4}$

4. Messung: $c_2 = 0.109$; 250 mg Diazoverb. IX; $T = +8.0^\circ$;
 $V = 60$; $v_E = 16$;

$v_t =$	1.0	2.1	3.1	4.1	5.1	6.0	6.8
$t =$	6	14	22	29	37	45	55

Hieraus errechnet sich k'' zu $106 \cdot 10^{-4}$

Damit errechnet sich A zu 2590, sowie auf Grund von Gleichung 6a $p_{k', 298}$ zu $+0.53$

1) Monochlor-essigsäure

Bestimmung der Konzentrationsunabhängigkeit von k'' :

1. Messung: $c_2 = 1.77$; 250 mg Diazoverb. IV; $T = +22.0^\circ$;
 $V = 60$; $v_E = 16$;

$v_t =$	1.3	2.2	3.1	4.2	5.3	6.2	7.0	8.0	9.1
$t =$	2	4	6	9	12	15	18	22	27

Hieraus errechnet sich k'' zu $310 \cdot 10^{-4}$

2. Messung: $c_2 = 1.41$; 250 mg Diazoverb. IX; $T = +22.0^\circ$;
 $V = 60$; $v_E = 16$;

$v_t =$	1.0	2.0	3.1	4.1	5.0	6.2	7.2	8.2	9.1
$t =$	3	6	10	14	18	24	30	37	45

Hieraus errechnet sich k'' zu $202 \cdot 10^{-4}$

Aus den Messungen 1 - 2 und aus von K. Bott ³⁾ bestimmten k'' -Werten errechnet sich a zu 0.42; k'_{295} zu $2.2 \cdot 10^{-2}$;
 $p_{k', 295}$ zu $+1.66$

Bestimmung der Temperaturabhängigkeit:

3. Messung: $c_2 = 0.714$; 250 mg Diazoverb. IX; $T = +47.0^\circ$;
 $V = 60$; $v_E = 16$;

$v_t =$	1.9	2.8	3.5	4.2	5.5	6.7	7.7	8.5	9.3
$t =$	2	3	4	5	7	9	11	13	15

Hieraus errechnet sich k'' zu $575 \cdot 10^{-4}$

4. Messung: $c_2 = 0.714$; 250 mg Diazoverb. IX; $T = +40.0^\circ$;
 $V = 60$; $v_E = 16$;

$v_t =$	1.2	2.1	2.9	3.8	4.5	5.2	6.5	7.7	8.5	9.4
$t =$	2	4	6	8	10	12	16	20	24	28

Hieraus errechnet sich k'' zu $322 \cdot 10^{-4}$

5. Messung: $c_2 = 0.714$; 250 mg Diazoverb. IX; $T = +30.0^\circ$;
 $V = 60$; $v_E = 16$;

$v_t =$	1.1	2.0	3.0	4.0	5.5	6.2	7.0	8.0
$t =$	5	10	17	25	33	41	50	62

Hieraus errechnet sich k'' zu $117 \cdot 10^{-4}$

6. Messung: $c_2 = 0.714$; 250 mg Diazoverb. IX; $T = +22.0^\circ$;
 $V = 60$; $v_E = 16$;

$v_t =$	1.1	2.0	3.0	4.4	5.3	6.2
$t =$	10	20	32	47	62	80

Hieraus errechnet sich k'' zu $64.4 \cdot 10^{-4}$

Damit errechnet sich A zu 3700, sowie auf Grund von Gleichung 6a $p_{k, 298}$ zu +1.53

Bestimmung der Konzentrationsunabhängigkeit von k'' :

7. Messung: $c_2 = 0.088$; 100 mg Diazoverb. X; $T = -35.0^\circ$;
 $V = 60$; $v_E = 12$;

$v_t =$	1.1	1.6	2.0	2.6	3.4	4.0	5.0	5.8	6.8
$t =$	4	8	13	19	30	40	55	71	88

Hieraus errechnet sich k'' zu $86 \cdot 10^{-4}$

8. Messung: $c_2 = 0.132$; 100 mg Diazoverb. X; $T = 35.0^\circ$;
 $V = 60$; $v_E = 12$;

$v_t =$	1.8	2.5	3.3	4.2	5.1	6.2	7.2	8.1
$t =$	8	13	20	28	37	48	60	73

Hieraus errechnet sich k'' zu $152 \cdot 10^{-4}$

9. Messung: $c_2 = 0.176$; 100 mg Diazoverb. X; $T = 35.0^0$;
 $V = 60$; $v_E = 12$;

$v_t =$	1.3	2.2	3.1	4.0	5.1	6.2	7.2	8.1
$t =$	4	8	13	19	27	35	43	52

Hieraus errechnet sich k'' zu $205 \cdot 10^{-4}$

10. Messung: $c_2 = 0.221$; 100 mg Diazoverb. X; $T = 35.0^0$;
 $V = 60$; $v_E = 12$;

$v_t =$	1.7	2.6	3.8	4.9	6.1	7.4	8.4
$t =$	5	8	13	19	28	35	43

Hieraus errechnet sich k'' zu $276 \cdot 10^{-4}$

Aus den Messungen 7 -10 errechnet sich a zu 0.027 ;

k'_{238} zu 0.141 ; $p_{k'_{238}}$ zu $+0.85$

Bestimmung der Temperaturabhängigkeit:

11. Messung: $c_2 = 0.088$; 100 mg Diazoverb. X; $T = -50.0^0$;
 $V = 60$; $v_E = 12$;

$v_t =$	1.0	1.5	2.1	3.1	3.7
$t =$	13	26	49	83	129

Hieraus errechnet sich k'' zu $23 \cdot 10^{-4}$

12. Messung: $c_2 = 0.088$; 100 mg Diazoverb. X; $T = -30.0^0$;
 $V = 60$; $v_E = 12$;

$v_t =$	1.3	2.3	3.4	4.7	6.1
$t =$	6	12	19	28	36

Hieraus errechnet sich k'' zu $184 \cdot 10^{-4}$

13. Messung: $c_2 = 0.088$; 100 mg Diazoverb. X; $T = -25.0^0$;
 $V = 60$; $v_E = 12$;

$v_t =$	1.5	2.2	2.9	3.6	4.5	5.4	6.5	7.7
$t =$	2	4	7	11	16	22	30	38

Hieraus errechnet sich k'' zu $225 \cdot 10^{-4}$

Damit errechnet sich A zu 2330, sowie auf Grund von Gleichung 6a $p_{k'_{298}}$ zu -1.13

m) Jod-essigsäureBestimmung der Konzentrationsunabhängigkeit von k'' :

1. Messung: $c_2 = 0.224$; 200 mg Diazoverb. X; $T = -20.0^\circ$;
 $V = 60$; $v_E = 24$;

$v_t =$	1.1	2.0	3.0	3.9	5.0	6.2	7.2	8.6	9.8
$t =$	5	8	11	14	18	22	26	31	36

Hieraus errechnet sich k'' zu $161 \cdot 10^{-4}$

2. Messung: $c_2 = 0.269$; 200 mg Diazoverb. X; $T = -20.0^\circ$;
 $V = 60$; $v_E = 24$;

$v_t =$	1.2	2.3	3.7	4.8	6.1	7.2	8.3	9.2	10.5
$t =$	4	7	10	13	16	19	22	25	29

Hieraus errechnet sich k'' zu $198 \cdot 10^{-4}$

3. Messung: $c_2 = 0.314$; 200 mg Diazoverb. X; $T = -20.0^\circ$;
 $V = 60$; $v_E = 24$;

$v_t =$	1.5	3.0	4.0	5.0	6.0	6.9
$t =$	4	6	9	11	13	15

Hieraus errechnet sich k'' zu $237 \cdot 10^{-4}$ Aus den Messungen 1 - 3 errechnet sich a zu 0.02 ; k'_{253} zu $7.95 \cdot 10^{-2}$; $p_{k'_{253}} + 1.10$;

Bestimmung der Temperaturabhängigkeit:

4. Messung: $c_2 = 0.170$; 200 mg Diazoverb. X; $T = -5.0^\circ$;
 $V = 60$; $v_E = 24$;

$v_t =$	2.1	3.3	4.4	5.6	6.5	7.6	8.4	9.3
$t =$	2	3	4	5	6	7	8	9

Hieraus errechnet sich k'' zu $587 \cdot 10^{-4}$

5. Messung: $c_2 = 0.170$; 200 mg Diazoverb. X; $T = -10.0^\circ$;
 $V = 60$; $v_E = 24$;

$v_t =$	1.0	2.5	3.2	4.6	5.7	6.9	7.9	8.9	9.9
$t =$	2	4	5	7	9	11	13	15	17

Hieraus errechnet sich k'' zu $313 \cdot 10^{-4}$

6. Messung: $c_2 = 0.170$; 200 mg Diazoverb. X; $T = -15.0^\circ$;
 $V = 60$; $v_E = 24$;

$v_t =$	1.2	2.3	3.6	4.8	5.9	6.9	7.9	8.9	9.8
$t =$	3	6	9	12	15	18	21	24	27

Hieraus errechnet sich k'' zu $193 \cdot 10^{-4}$

7. Messung: $c_2 = 0.170$; 200 mg Diazoverb. X; $T = -20.0^\circ$;
 $V = 60$; $v_E = 24$;

$v_t =$	1.0	3.1	4.2	5.0	6.0	7.2	8.5	9.7
$t =$	8	16	20	24	29	35	41	47

Hieraus errechnet sich k'' zu $99 \cdot 10^{-4}$

Damit errechnet sich A zu 3448, sowie auf Grund von Gleichung 6a p_k , zu -0.86
 298

n) m-Fluor-benzoesäure

Bestimmung der Konzentrationsunabhängigkeit von k'' :

1. Messung: $c_2 = 0.0625$; 100 mg Diazoverb. X; $T = +40.0^\circ$;
 $V = 80$; $v_E = 12$;

$v_t =$	1.2	2.4	4.0	4.8	6.1	7.1
$t =$	4	8	15	20	28	35

Hieraus errechnet sich k'' zu $253 \cdot 10^{-4}$

2. Messung: $c_2 = 0.125$; 100 mg Diazoverb. X; $T = +40.0^\circ$;
 $V = 80$; $v_E = 12$;

$v_t =$	2.1	3.0	4.0	4.9	5.8	6.7	7.3
$t =$	3	5	7	9	11	13	15

Hieraus errechnet sich k'' zu $610 \cdot 10^{-4}$

3. Messung: $c_2 = 0.179$; 100 mg Diazoverb. X; $T = +40.0^\circ$;
 $V = 80$; $v_E = 12$;

$v_t =$	1.9	2.8	3.6	4.4	5.1	6.4	7.4
$t =$	2	3	4	5	6	8	10

Hieraus errechnet sich k'' zu $1005 \cdot 10^{-4}$

Aus den Messungen 1-3 errechnet sich a zu 0.022;
 k'_{313} zu 0.62; $p_{k'_{313}}$ zu +0.21

Bestimmung der Temperaturabhängigkeit:

4. Messung: $c_2 = 0.0625$; 100 mg Diazoverb. X; $T = +30.0^\circ$;
 $V = 80$; $v_E = 12$;

$v_t =$	0.7	1.1	1.8	3.1	3.8	5.0	7.0
$t =$	2	4	10	23	33	49	92

Hieraus errechnet sich k'' zu $98 \cdot 10^{-4}$

5. Messung: $c_2 = 0.0625$; 100 mg Diazoverb. X; $T = +45.0^\circ$;
 $V = 80$; $v_E = 12$;

$v_t =$	1.0	1.9	2.8	3.3	4.0	4.9	6.0	7.1
$t =$	3	6	9	11	14	18	23	30

Hieraus errechnet sich k'' zu $299 \cdot 10^{-4}$

6. Messung: $c_2 = 0.0625$; 100 mg Diazoverb. X; $T = +50.0^\circ$;
 $V = 80$; $v_E = 12$;

$v_t =$	1.3	2.6	3.8	4.8	5.7	6.6	7.4	8.0
$t =$	1	3	5	7	9	11	13	15

Hieraus errechnet sich k'' zu $712 \cdot 10^{-4}$

Damit errechnet sich A zu 3550, sowie auf Grund von Gleichung 6a $p_{k'_{298}}$ zu +0.78

o) Benzoessäure

Bestimmung der Konzentrationsunabhängigkeit von k'' :

1. Messung: $c_2 = 0.1785$; 200 mg Diazoverb. X; $T = +35.0^\circ$;
 $V = 60$; $v_E = 24$;

$v_t =$	1.2	2.2	3.0	4.2	5.2	6.1	6.9	8.0	9.0	10.1
$t =$	3	6	9	13	17	21	25	30	35	41

Hieraus errechnet sich k'' zu $129 \cdot 10^{-4}$

2. Messung: $c_2 = 0.260$; 200 mg Diazoverb. X; $T = +35.0^\circ$;
 $V = 60$; $v_E = 24$;

$v_t =$	0.9	2.5	3.5	4.7	5.6	6.8	8.2	9.4	10.5
$t =$	2	6	9	12	15	19	24	29	34

Hieraus errechnet sich k'' zu $167 \cdot 10^{-4}$

3. Messung: $c_2 = 0.342$; 200 mg Diazoverb. X; $T = +35.0^\circ$;
 $V = 60$; $v_E = 24$;

$v_t =$	1.3	2.4	3.5	4.5	5.9	7.0	7.8	9.0	10.0	10.9
$t =$	2	4	6	8	11	14	16	19	22	25

Hieraus errechnet sich k'' zu $231 \cdot 10^{-4}$

4. Messung: $c_2 = 0.410$; 200 mg Diazoverb. X; $T = +35.0^\circ$;
 $V = 60$; $v_E = 24$;

$v_t =$	1.6	2.8	4.0	5.0	6.5	7.9	8.7	9.5	10.3	11.0
$t =$	2	4	6	8	11	14	16	18	20	22

Hieraus errechnet sich k'' zu $277 \cdot 10^{-4}$

Aus den Messungen 1 - 4 errechnet sich a zu 0; k'_{308} zu
 $6.75 \cdot 10^{-2}$; $p_{k'_{308}}$ zu $+1.17$;

Bestimmung der Temperaturabhängigkeit:

5. Messung: $c_2 = 0.410$; 200mg Diazoverb. X; $T = +46.0^\circ$;
 $V = 60$; $v_E = 24$;

$v_t =$	1.8	3.6	5.0	6.4	7.5	8.6	9.5	10.4	11.3	13.1
$t =$	1	2	3	4	5	6	7	8	9	11

Hieraus errechnet sich k'' zu $652 \cdot 10^{-4}$

6. Messung: $c_2 = 0.410$; 200 mg Diazoverb. X; $T = +30.0^\circ$;
 $V = 60$; $v_E = 24$;

$v_t =$	1.2	2.0	3.2	4.2	5.2	6.1	7.0	7.9	8.8	9.6
$t =$	2	4	7	10	13	16	19	22	25	28

Hieraus errechnet sich k'' zu $174 \cdot 10^{-4}$

7. Messung: $c_2 = 0.410$; 200 mg Diazoverb. X; $T = +25.0^\circ$;
 $V = 60$; $v_E = 24$;

$v_t =$	1.1	2.0	3.3	4.3	5.1	6.0	7.0	8.1	9.2	10.3
$t =$	3	6	10	18	22	27	33	39	45	

Hieraus errechnet sich k'' zu $118 \cdot 10^{-4}$

Damit errechnet sich A zu 3390, sowie auf Grund von Gleichung 6a $p_{k, 298}$ zu +1.54

p) Essigsäure

Bestimmung der Konzentrationsunabhängigkeit von k'' :

1. Messung: $C_2 = 0.167$; 200 mg Diazoverb. X; $T = +40.0^\circ$;
 $V = 60$; $v_E = 24$;

$v_t =$	1.1	2.0	2.9	3.9	4.5	5.5	6.4	7.4		
$t =$	6	13	21	31	38	49	60	73		

Hieraus errechnet sich k'' zu $50.6 \cdot 10^{-4}$

2. Messung: $c_2 = 0.333$; 200 mg Diazoverb. X; $T = +40.0^\circ$;
 $V = 60$; $v_E = 24$;

$v_t =$	1.3	2.4	3.3	4.4	5.4	6.4	7.5	8.5	9.6	
$t =$	4	8	12	17	22	27	33	39	46	

Hieraus errechnet sich k'' zu $107 \cdot 10^{-4}$

3. Messung: $c_2 = 0.500$; 200 mg Diazoverb. X; $T = +40.0^\circ$;
 $V = 60$; $v_E = 24$;

$v_t =$	1.8	2.8	3.6	4.4	5.6	6.7				
$t =$	3	5	7	9	12	15				

Hieraus errechnet sich k'' zu $210 \cdot 10^{-4}$

4. Messung: $c_2 = 0.667$; 200 mg Diazoverb. X; $T = +40.0^\circ$;
 $V = 60$; $v_E = 24$;

$v_t =$	1.1	1.8	2.6	3.8	4.4	5.4	6.4	7.5	8.4	9.8
$t =$	1	2	3	5	6	8	10	12	14	17

Hieraus errechnet sich k'' zu $289 \cdot 10^{-4}$

Aus den Messungen 1 - 4 errechnet sich a zu 0.05;

k'_{313} zu $4.5 \cdot 10^{-2}$; $p_{k'_{313}}$ zu +1.35;

Bestimmungen der Temperaturabhängigkeit:

5. Messung: $c_2 = 0.333$; 200 mg Diazoverb. X; $T = +35.0^\circ$;
 $V = 60$; $v_E = 24$;

$v_t =$	1.1	2.5	3.5	4.5	5.7	6.8	7.9	8.7
$t =$	6	13	19	26	35	43	51	59

Hieraus errechnet sich k'' zu $76 \cdot 10^{-4}$

6. Messung: $c_2 = 0.333$; 200 mg Diazoverb. X; $T = +45.0^\circ$;
 $V = 60$; $v_E = 24$;

$v_t =$	1.6	2.4	3.6	4.7	5.7	7.0	8.1	9.2
$t =$	3	5	8	11	14	18	22	26

Hieraus errechnet sich k'' zu $179 \cdot 10^{-4}$

7. Messung: $c_2 = 0.333$; 200 mg Diazoverb. X; $T = +50.0^\circ$;
 $V = 60$; $v_E = 24$;

$v_t =$	2.0	2.5	3.6	4.6	5.6	6.4	7.3	8.0	9.2
$t =$	2	3	5	7	9	11	13	15	18

Hieraus errechnet sich k'' zu $257 \cdot 10^{-4}$

Damit errechnet sich A zu 3900, sowie auf Grund von Gleichung 6a $p_{k'_{298}}$ zu +1.92

g) Triäthylammonium-hexachloroantimonat

Bestimmung der Konzentrationsunabhängigkeit von k'' :

1. Messung: $c_2 = 0.0725$; 150 mg Diazoverb. IX; $T = +30.0^\circ$;
 $V = 60$; $v_E = 12$;

$v_t =$	1.9	4.4	7.0	8.7
$t =$	7	19	32	44

Hieraus errechnet sich k'' zu $253 \cdot 10^{-4}$

2. Messung: $c_2 = 0.0954$; 150 mg Diazoverb. IX; $T = +30.0^\circ$;
 $V = 60$; $v_E = 12$;

$v_t =$	0.9	2.1	3.1	4.2	5.1	6.3
$t =$	4	9	14	19	24	30

Hieraus errechnet sich k'' zu $310 \cdot 10^{-4}$

3. Messung: $c_2 = 0.1145$; 150 mg Diazoverb. IX; $T = +30.0^\circ$;
 $V = 60$; $v_E = 12$;

$v_t =$	1.3	2.1	3.3	4.5	5.5	6.6	7.7
$t =$	4	7	11	15	19	24	29

Hieraus errechnet sich k'' zu $427 \cdot 10^{-4}$

4. Messung: $c_2 = 0.135$; 150 mg Diazoverb. IX; $T = +30.0^\circ$;
 $V = 60$; $v_E = 12$;

$v_t =$	1.3	2.7	3.7	4.7	5.8	6.7	7.5
$t =$	3	7	10	13	16	19	22

Hieraus errechnet sich k'' zu $487 \cdot 10^{-4}$

Aus den Messungen 1 - 4 errechnet sich a zu 0;

k'_{303} zu 0.34; $p_{k'_{303}}$ zu +0.47;

Bestimmung der Temperaturabhängigkeit:

5. Messung: $c_2 = 0.0725$; 150 mg Diazoverb. IX; $T = +10.0^\circ$;
 $V = 60$; $v_E = 12$;

$v_t =$	1.0	1.7	3.8	4.6	5.1	5.9
$t =$	45	90	213	255	302	370

Hieraus errechnet sich k'' zu $23 \cdot 10^{-4}$

6. Messung: $c_2 = 0.0725$; 150 mg Diazoverb. IX; $T = +35.0^\circ$;
 $V = 60$; $v_E = 12$;

$v_t =$	1.1	2.0	3.4	4.6	5.8	6.7	7.5
$t =$	2	5	9	13	17	21	26

Hieraus errechnet sich k'' zu $390 \cdot 10^{-4}$

7. Messung: $c_2 = 0.0725$; 150 mg Diazoverb. IX; $T = +40.0^\circ$;
 $V = 60$; $v_E = 12$;

$v_t =$	1.0	2.6	3.4	4.1	5.6	6.9	8.3
$t =$	1	3	4	5	7	9	11

Hieraus errechnet sich k'' zu $920 \cdot 10^{-4}$

Damit errechnet sich A zu 4080, sowie auf Grund von Gleichung 6a $p_{k', 298}$ zu +0.70;

r) Diäthylammonium-hexachloroantimonat

Bestimmung der Konzentrationsunabhängigkeit von k'' :

1. Messung: $c_2 = 0.0818$; 150 mg Diazoverb. IX; $T = +25.0^\circ$;
 $V = 60$; $v_E = 12$;

$v_t =$	1.0	2.0	3.3	4.3	5.1	6.0
$t =$	3	6	10	13	16	20

Hieraus errechnet sich k'' zu $341 \cdot 10^{-4}$

2. Messung: $c_2 = 0.0765$; 150 mg Diazoverb. IX; $T = +25.0^\circ$;
 $V = 80$; $v_E = 12$;

$v_t =$	1.0	2.0	3.5	4.5	5.4	6.2
$t =$	3	6	10	13	16	20

Hieraus errechnet sich k'' zu $320 \cdot 10^{-4}$

Aus den Messungen 1 - 2 errechnet sich a zu 0;

k'_{298} zu $4.17 \cdot 10^{-1}$; $p_{k', 298}$ zu +0.38;

Bestimmung der Temperaturabhängigkeit:

3. Messung: $c_2 = 0.0818$; 150 mg Diazoverb. IX; $T = +20.0^\circ$;
 $V = 60$; $v_E = 12$;

$v_t =$	1.1	2.1	3.1	4.1	4.9	5.7	6.4	7.0
$t =$	6	11	16	21	26	32	41	51

Hieraus errechnet sich k'' zu $297 \cdot 10^{-4}$

7. Messung: $c_2 = 0.0818$; 150 mg Diazoverb. IX; $T = +30.0^\circ$;
 $V = 60$; $v_E = 12$;

$v_t =$	1.2	2.3	3.4	4.5	5.5	6.3	7.0
$t =$	2	4	6	8	10	12	14

Hieraus errechnet sich k'' zu $599 \cdot 10^{-4}$

8. Messung: $c_2 = 0.0818$; 150 mg Diazoverb. IX; $T = +35.0^\circ$;
 $V = 60$; $v_E = 12$;

$v_t =$	0.9	2.8	3.8	4.8	5.7	6.5
$t =$	1	3	4	5	6	7

Hieraus errechnet sich k'' zu $1130 \cdot 10^{-4}$

Damit berechnet sich A zu ,3500.

L I T E R A T U R V E R Z E I C H N I S

- | | |
|-----------------------------|---|
|) F. Klages u. Mitarb. | Liebigs Ann.Chem. <u>592</u> /81 (1955) |
|) F. Arndt | Abh. d. Braunschweig. Wiss. Ges. VIII (1956) |
|) K. Bott | Dissert. Univ. München (1962) |
|) R. Glaser | Dissert. Univ. München (1957) |
|) I.N. Brönsted | J. Amer. chem. Soc. <u>53</u> /2478 (1931) |
| A. Hantzsch | Z. physik. Chem <u>125</u> /262 (1927) |
| J.F. Norris | J. Amer. chem. Soc. <u>57</u> /187 (1937) |
|) F. Klages u. K. Bott | Chem. Ber. <u>97</u> /735 (1964) |
|) G. Mascherpa | Compt. rend. <u>252</u> /1800/2 (1961) |
|) F. Klages u. P. Hegenberg | Das Ergebnis dieser Untersuchung
wurde bereits veröffentlicht:
Angew. Chem. <u>74</u> /902 (1962) |
|) A. McKenzie | J. chem. Soc. (London) 649 (1941) |
|) H. Lemaire u. H.J. Lucas | J. Amer. chem. Soc. <u>73</u> /5198 (1951) |

Lebenslauf

Am 27. Mai 1937 wurde ich als Sohn des Fabrikanten Hugo Hegenberg und seiner Ehefrau Margarete, geb. Liebelt, in Berlin geboren.

Nach Besuch der Volksschule in Burgau/Schw. und der Oberrealschule in Günzburg/Do., legte ich im Juli 1956 die Reifeprüfung ab. Seit dem Wintersemester 1956/57 studierte ich an der Universität München Naturwissenschaften. Ab dem Sommersemester 1958 studierte ich Chemie und bestand im Sommersemester 1959 die Diplom-Chemiker-Vorprüfung und im Mai 1961 das Diplom-Chemiker-Hauptexamen.

Anschließend war ich unter der Anleitung von Herrn Prof. Dr. Friedrich Klages mit der Ausführung meiner Diplom- und Doktorarbeit beschäftigt.

